N° C.N.R.S : A.O. 9280

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

PRESENTEE

A L' UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR

FRANÇOIS LE BIHAN

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

SUJET : ETUDE DE QUELQUES ALCOOLS TERTIAIRES α-ETHYLENIQUES α'-ACETYLENIQUES ET DE LEURS DERIVES.

SOUTENUE LE 17 DECEMBRE 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. P. MAITTE — PRESIDENT

P. CADIOT, J-F. NORMANT — EXAMINATEURS

N° C.N.R.S : A.O. 9280

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

PRESENTEE

A L' UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR

FRANÇOIS LE BIHAN

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

SUJET : ETUDE DE QUELQUES ALCOOLS TERTIAIRES α-ETHYLENIQUES α'-ACETYLENIQUES ET DE LEURS DERIVES.

SOUTENUE LE 17 DECEMBRE 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. P. MAITTE — PRESIDENT

P. CADIOT, J-F. NORMANT — EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents

A Monsieur le Professeur P. MAITTE.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire et sous la direction de Monsieur le Professeur P. MAITTE ; je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance, tant pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire que pour l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au long du déroulement de ce travail.

Messieurs les Professeurs P. CADIOT de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et J.F. NORMANT de l'Université de Paris VI ont accepté d'examiner et de juger ce travail ; je les en remercie vivement.

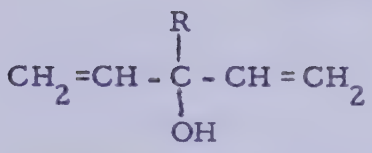
Madame M.J. POLI a dactylographié ce texte avec une attention et un soin particulier ; je l'en remercie sincèrement.

Je ne voudrais pas oublier mes camarades du Laboratoire de Chimie XIV : qu'ils retrouvent ici l'assurance de ma sincère amitié. Je remercie particulièrement ceux de mes amis dont l'aide sur le plan scientifique ou humain a été effective.

Mademoiselle N. BOCCARA a été à l'origine de ce travail : qu'elle retrouve ici l'expression de mes remerciements.

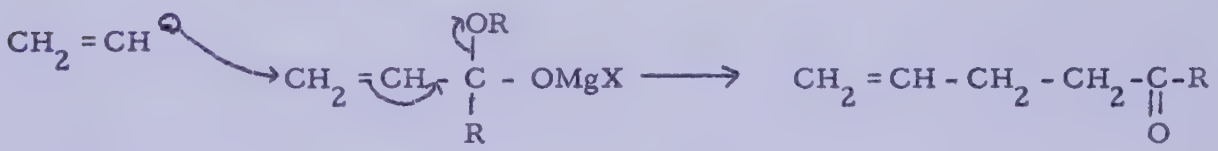
INTRODUCTION

Les alcools tertiaires deux fois allyliques du type

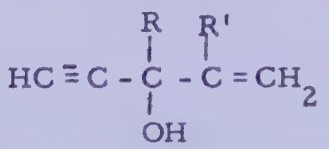


(A) ont fait l'objet de nombreuses études, notamment par E.R.H. JONES (1) et ses collaborateurs.

Au Laboratoire, des publications de N. BOCCARA et P. MAITTE (2) font état de la difficulté de déshydratation des alcools (A), obtenus par condensation du chlorure de vinylmagnésium sur un ester. La synthèse par cette voie présente un inconvénient : à côté de l'alcool, il se forme une quantité importante de cétone γ-éthylénique, résultant de l'attaque conjuguée du magnésien sur le sel magnésien d'hémi-acétal intermédiaire, au second stade de la réaction :



C'est à partir de ces résultats que nous avons entrepris l'étude d'alcools tertiaires allyliques et propargyliques du type :



(B)

facilement accessibles par condensation de l'acétylure de calcium sur la cétone correspondante.

.../

Les alcools du type (B) sont de structure très proche des alcools (A), et, de plus, ils peuvent donner lieu à des transpositions allyliques et propargyliques, ces dernières n'ayant pas en fait été observées. C'est dans ce but que nous avons entrepris une étude systématique de ces alcools en transformant la fonction hydroxyle en diverses fonctions, par des réactions mettant en jeu soit la mobilité de l'hydroxyle ou la mobilité de l'hydrogène alcoolique.

Ceci constitue la première partie de notre travail ; nous avons, à ce niveau, tenté quelques réactions d'éliminations (pyrolyse des acétines ou pyrolyse d'hydroxydes d'ammoniums quaternaires qui auraient pu donner accès aux diénynes.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons pu synthétiser quelques pyrroles N-méthylés à partir d'amines tertiaires γ-acétyléniques avec des rendements acceptables ; ceci constitue un accès inattendu aux pyrroles, bien que, dans la littérature, des travaux de F. Ya. PERVEEV et V. Ya. STATSEVICH (3) fassent état de cyclisation en pyrroles d'amino alcools γ-acétyléniques dans des conditions différentes. Nous avons tenté une généralisation de cette méthode à la synthèse des thiophènes dans un dernier Chapitre.

CHAPITRE I

Synthèse des alcools tertiaires α-éthyléniques α'-acétyléniques

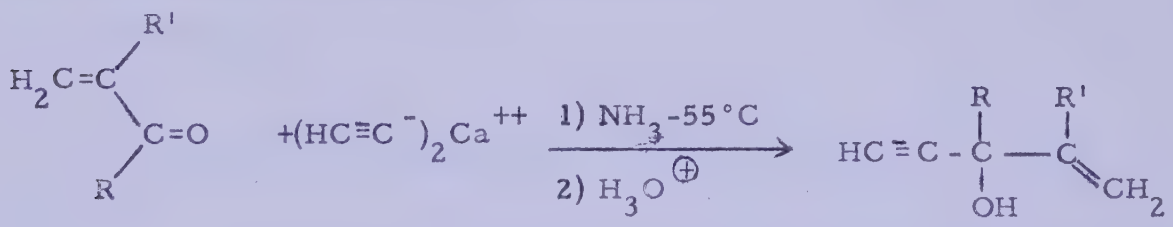
Transposition allylique et accès au triméthyl furanne

Essais de déshydratation des alcools

I. - Synthèse

De nombreux auteurs ont synthétisé des alcools tertiaires α-éthyléniques α'-acétyléniques : la méthode employée revient toujours à condenser un alcynure de métal alcalin sur une cétone éthylénique. Ainsi, en 1946, E.R.H. JONES (4) et ses élèves ont obtenu toute une série d'alcools en faisant réagir l'acétylure de sodium sur diverses cétones ; toutefois, les rendements observés sont relativement faibles (23 % dans le cas de la méthyl vinyl cétone).

En 1949, W. OROSHNICK (5) entreprend une étude systématiquede ces systèmes en faisant varier la nature de l'alcynure, et il montre que l'acétylure de calcium conduit aux meilleurs rendements dans la condensation avec les cétones α-éthyléniques ; dans le présent travail, nous avons toujours employé cette méthode.



Au stade de l'hydrolyse finale, il est commun de libérer l'alcool en traitant l'alcoolate par une solution de chlorure d'ammonium. Nous nous sommes aperçu que ceci donnait naissance à des émulsions difficiles à briser, c'est pourquoi nous nous sommes toujours placé à pH 3-4, ce qui évite les émulsions et n'a pas d'effet désastreux sur le rendement (voir partie expérimentale).

.../

Les cétones de départ sont commerciales en ce qui concerne la méthyl vinyl cétone (Prolabo) et la méthyl isopropényl cétone (Fluka). La propyl vinyl cétone a été préparée par oxydation chromique selon JONES (6) de l'héxène-1 ol-3 obtenu par condensation du chlorure de vinyl magnésium sur le butanal suivant la technique décrite par H. NORMANT (7) (Rendement global : 40 %).

II. - Transposition allylique.

1) Remarques générales.

Nous avons signalé plus haut la grande résistance des alcools tertiaires du type $CH_2=CH-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-CH=CH_2$ à la déshydratation, alors que les alcools homologues ne possédant pas d'extrémité vinylique libre se déshydratent avec une très grande facilité ; d'autre part, dans les conditions standard utilisées pour la déshydratation (acide para toluène sulfonique au reflux du benzène), la formation d'alcool isomère par transposition allylique n'a jamais été observée.

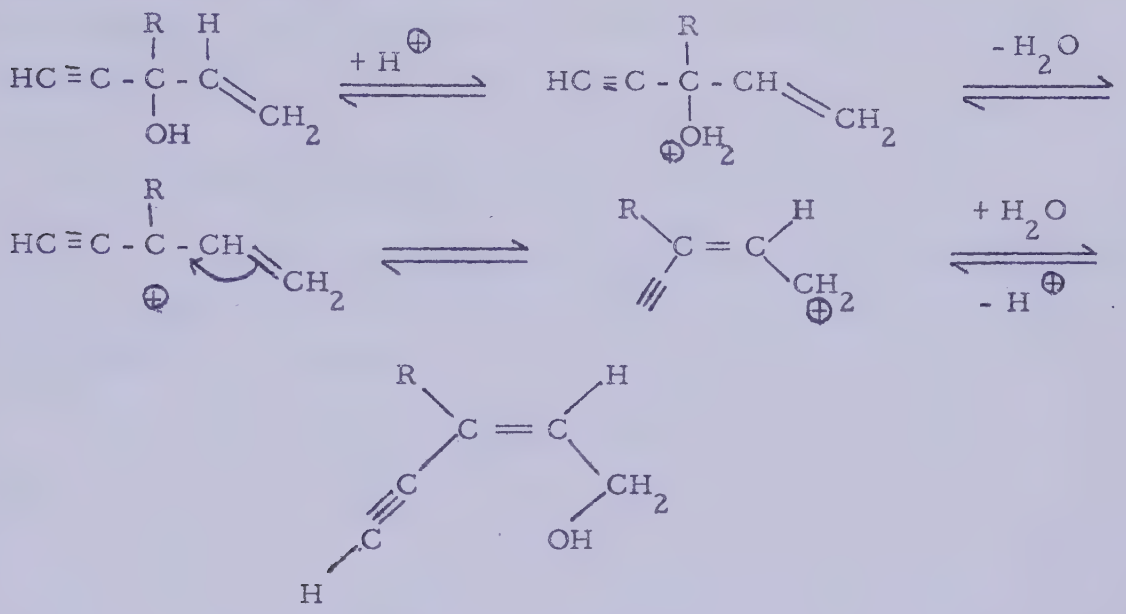
Cette apparente solidité d'un alcool tertiaire et deux fois allylique vis-à-vis des agents acides méritait d'être étudiée, d'autant plus qu'en 1949 E.R.H. JONES (8) et ses élèves observaient, dans le cas du divinyl méthyl carbinol en milieu acide sulfurique dilué (1 %), un taux de transposition de 25 %.

2) Cas des alcools du type $HC\equiv C-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-\overset{\overset{R'}{|}}{C}=CH_2$

Ces alcools, mis en contact pendant 15 mn avec une solution d'acide sulfurique à 1 % au reflux de l'eau conduisent à l'alcool résultant de la transposition allylique. D'autre part, si on utilise une solution aqueuse d'acide para-toluène sulfonique dans les mêmes conditions, on obtient également l'alcool transposé.

.../

Il apparait dès lors raisonnable d'admettre un mécanisme classique par carbocation :

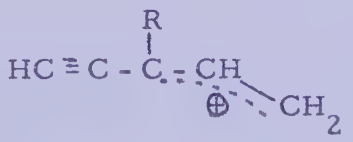


Ce résultat appelle quelques remarques :

- La présence d'un acide fortement ionisé est nécessaire à la formation du carbocation, ce qui indique que ces alcools ont un caractère quelque peu primaire ou secondaire dû à la présence en α d'un groupement éthynyle et en α' d'un groupement vinyle, tous deux attracteurs d'électrons.

- L'alcool étant tertiaire, on pouvait s'attendre à une déshydratation ; or, nous n'avons jamais observé de trace de diényne.

- Les récents travaux de G.A. OLAH (9) sur l'étude des carbocations allyliques montrent qu'en réalité le carbocation n'est pas localisé, mais se trouve réparti sur la chaine allylique :



Cet auteur, qui travaille à basse température (-60 à -100°C) a en outre remarqué que le carbocation se réarrange toujours dans un état thermodynamiquement stable et, si possible, plus stable que l'état initial, notamment par cyclisation en l'absence de possibilité de substitution.

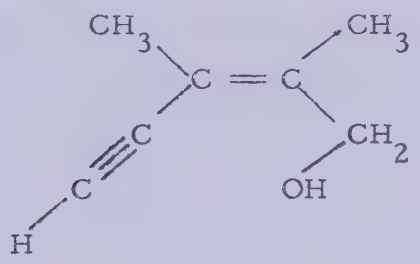
.../

Dans notre cas, nous pensons que le carbocation non localisé réalise une réaction de solvolyse avec l'eau pour donner l'alcool transposé α-éthylénique γ-acétylénique ; le carbocation final est ici parfaitement conjugué.

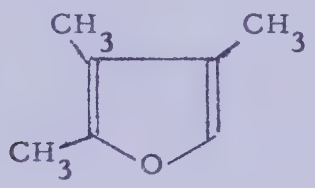
3) Cas du diméthyl-2,3 pentène-1 yne-4 ol-3.

Cet alcool, soumis aux mêmes conditions de transposition que les alcools précédents, donne un mélange de deux produits facilement séparables par distillation :

- l'alcool transposé attendu :



- le triméthyl furanne :

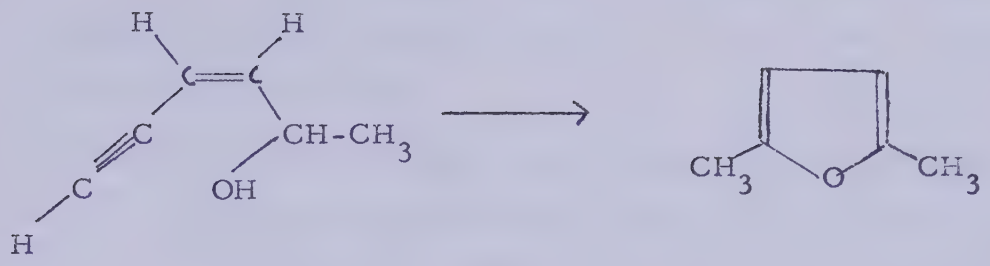


Différents auteurs ont étudié les cyclisations d'alcools γ-acétyléniques en furannes :

En 1944, R. PAUL et H. NORMANT (10) obtiennent des dihydrofurannes par distillation d'alcools γ-acétyléniques sur l'amidure de sodium :

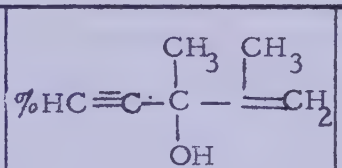
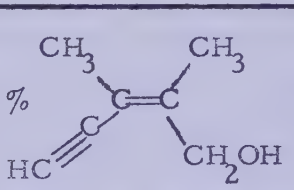
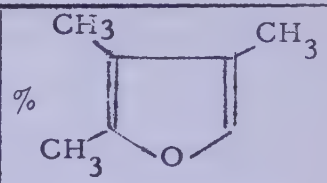
Quelques années plus tard, E.R.H. JONES (11) cyclise des alcools α-éthyléniques γ-acétyléniques en présence d'acide sulfurique et de sels mercuriques :

.../



Mais, dans ce cas, on ne peut pas exclure qu'en présence de sels mercuriques, l'étape intermédiaire soit une hydratation de la triple liaison, avec élimination d'eau lors de la cyclisation.

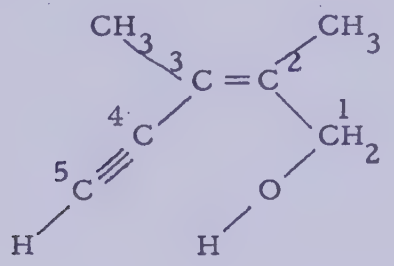
Dans notre cas, il parait hasardeux d'affirmer qu'il y ait hydratation de la triple liaison, d'autant plus que la cyclisation n'est observée que dans le cas où nous avons un méthyle sur la double liaison. En outre, une étude dans le temps nous permet de dire que la cyclisation est précédée de la transposition, comme le montre le tableau I.

Temps de reflux mn	% 	% 	% 
0	80	20	0
5	12	88	0
15	0	55	45
30	0	0	100

.../

Sans vouloir donner ici d'explication complète sur cette cyclisation, dont l'étude est entreprise au laboratoire, on peut faire intervenir deux facteurs :

- un facteur stérique, les méthyles sur les carbones 2 et 3 se repoussant mutuellement peuvent, du fait même, rapprocher l'hydroxyle de la triple liaison et faciliter l'attaque du doublet de l'oxygène :



- un facteur électronique ; il est certain que le méthyle en 2 joue un rôle important, puisque la cyclisation n'est pas observée quand ce méthyle n'existe pas ; on peut penser que, par son effet donneur, il repousse les électrons sur le système ényne conjugué, induisant ainsi une charge positive sur le carbone 4 qui peut alors être attaqué par le doublet libre de l'oxygène alcoolique, le milieu n'étant pas assez acide pour provoquer une forte protonation de l'oxygène.

III. - Essais de déshydratation des alcools tertiaires.

Nous avons vu plus haut qu'en milieu acide dilué les alcools se transposaient aisément. Nous avons alors tenté une déshydratation par des agents plus drastiques :

- Distillés sur du sulfate acide de potassium à pression ordinaire, les alcools sont récupérés inchangés ;

- Sous l'action de $POCl_3$ en milieu pyridine dans diverses conditions de température, on récupère, soit l'alcool inchangé, soit le chlorure de transposition allylique.

.../

Cette résistance particulière d'alcools tertiaires à la déshydratation est en cours d'étude au laboratoire; pour essayer d'accéder aux diénynes, nous avons préparé des dérivés fonctionnels des alcools tertiaires et étudié leur comportement.

.../

CHAPITRE II

Synthèse de quelques dérivés d'alcools tertiaires α-éthyléniques α'-acétyléniques

La transformation de l'hydroxyle tertiaire en d'autres fonctions méritait, a priori, une attention particulière puisque nos alcools présentaient à la fois la possibilité de transposition allylique et propargylique ; c'est dans ce but que nous avons entrepris deux types de réactions :

- d'une part, des réactions mettant en jeu la mobilité de l'hydroxyle,
- d'autre part, des réactions faisant intervenir la mobilité de l'hydrogène alcoolique.

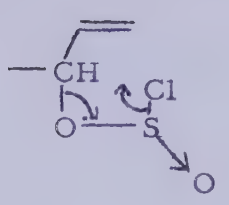
I. - Synthèse d'halogénures.

En 1945, E.R.H. JONES (12) et ses élèves, qui travaillaient sur des alcools secondaires α-éthyléniques α'acétyléniques avaient remarqué que ces derniers réagissaient rapidement sur l'acide chlorhydrique concentré pour donner des chlorures résultant de transposition allylique.

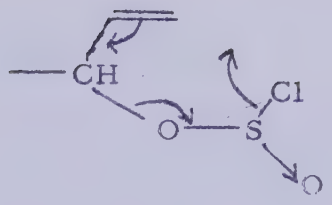
Plus tard, en 1956, YOUNG (13) et ses collaborateurs étudièrent systématiquement l'action du chlorure de thionyle dans diverses conditions sur différents alcools allyliques primaires ou secondaires. Globalement, leurs résultats peuvent se résumer de la façon suivante :

- En l'absence de solvant, le chlorure de thionyle réagit sur les alcools pour donner un mélange de chlorure de substitution SNi (1) et SNi' (2), les proportions étant fonction des facteurs stériques :

.../



(1)

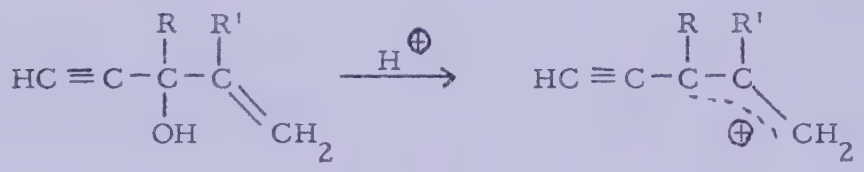


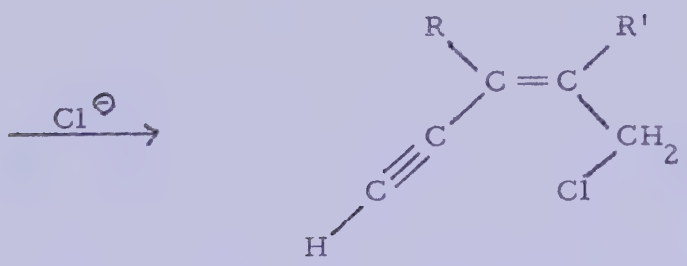
(2)

- En présence d'éther anhydre, les auteurs obtiennent régulièrement des produits SNi' ; il semblerait qu'alors les facteurs stériques n'interviennent plus.

Dans le présent travail, nous avons tout d'abord fait réagir nos alcools avec l'acide chlorhydrique concentré ; la réaction est rapide et donne intégralement le chlorure de transposition conformément aux résultats de JONES.

On peut admettre un mécanisme SN 1 faisant intervenir un carbocation intermédiaire non localisé, comme nous l'avons vu plus haut pour la transposition allylique ; la substitution évolue alors vers la formation du chlorure transposé, plus stable thermodynamiquement.



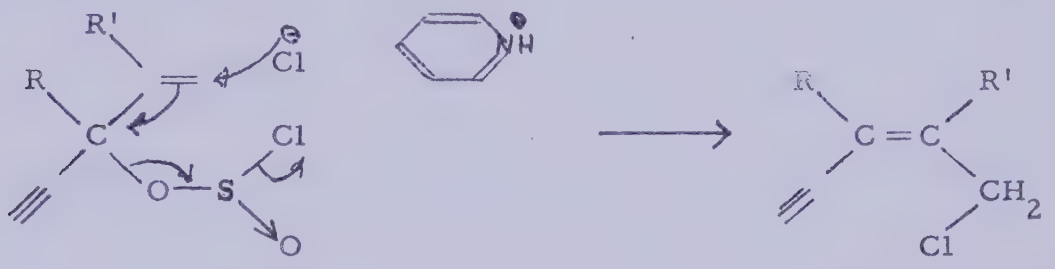


Dans le but d'obtenir des chlorures non transposés, nous avons alors tenté une série de réactions faisant intervenir différents mécanismes :

.../

1) Action de $SOCl_2$ en milieu pyridine.

Ce mode d'action fait appel à un mécanisme bimoléculaire SN 2 ou SN 2' ; il n'y a pas de carbocation intermédiaire, nous avons cependant obtenu 100 % de produit de transposition.



Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'extrémité vinylique libre constitue un site d'attaque privilégié puisqu'elle n'est pas encombrée stériquement ; ceci est en accord avec les résultats de W.G. YOUNG (14) qui a observé le même phénomène avec des alcools de la série des stéroïdes.

2) Action du chlorure de thionyle.

En l'absence de solvant, W.G. YOUNG signalait une compétition entre le transfert à 4 centres et à 6 centres ; nous avons obtenu invariablement un transfert à 6 centres (SNi').

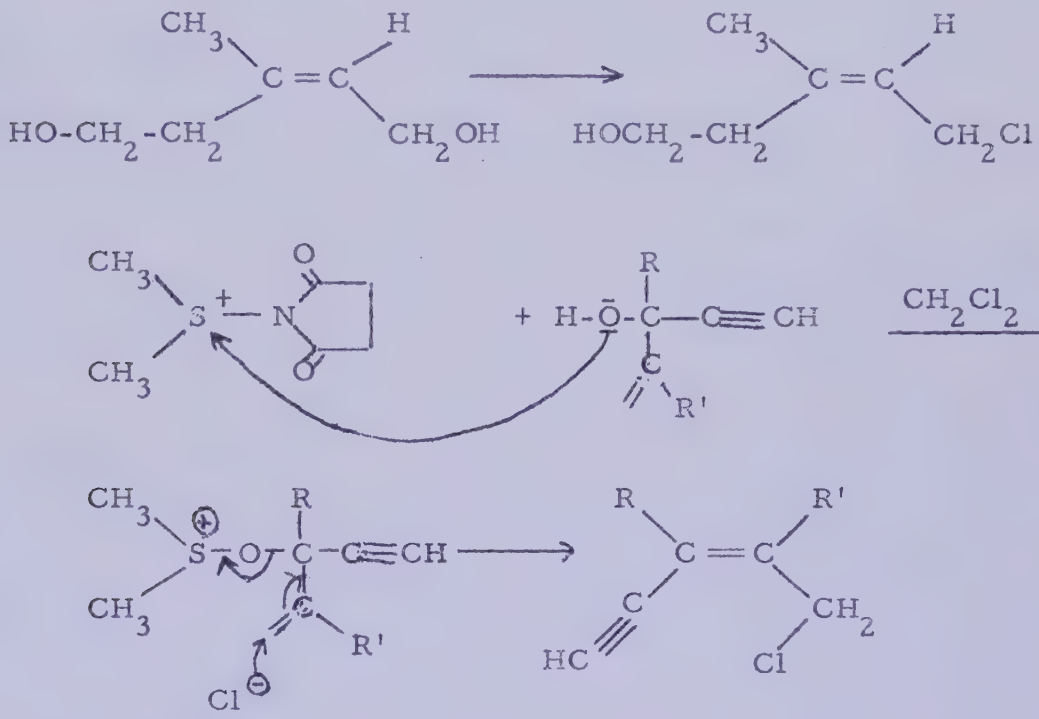
Des auteurs, notamment M.S. NEWMAN et A. ARKEL (15) ont observé des éliminations via le chlorosulfite intermédiaire à basse température ; nous n'avons dans notre cas jamais observé de trace de diényne.

Devant ces échecs, il nous fallait essayer des méthodes de synthèse plus spécifiques aux alcools allyliques :

.../

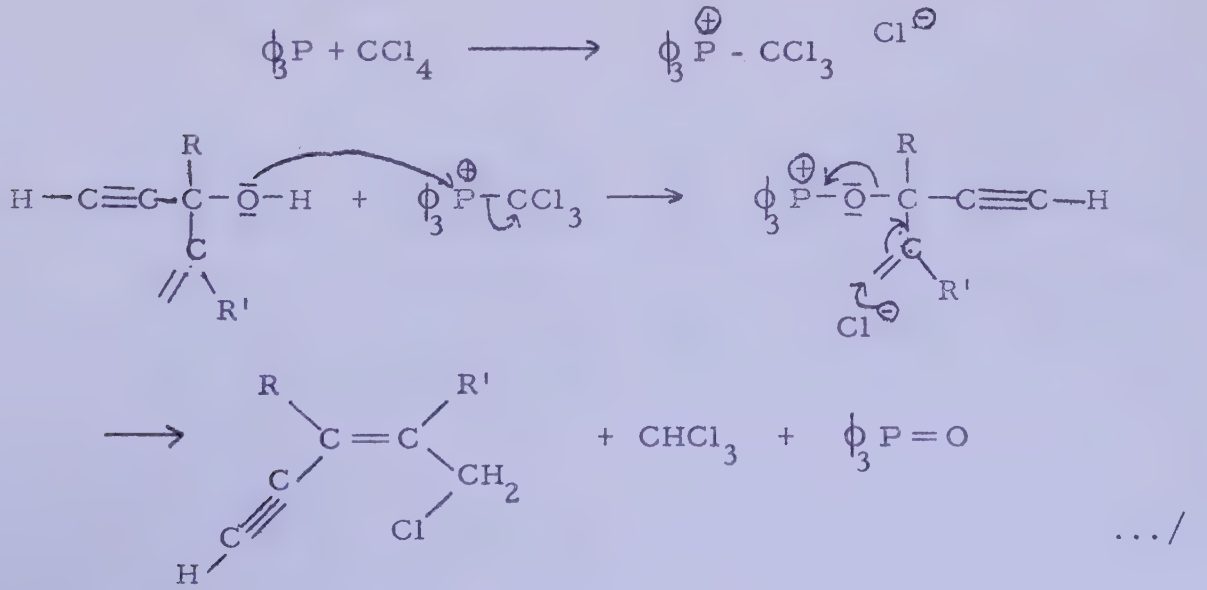
3) Méthode de E.J. COREY (16).

Cette méthode a l'avantage de se réaliser en milieu neutre et d'être très spécifique, puisque COREY a pu, dans une même molécule, substituer l'hydroxyle allylique en gardant intact l'hydroxyle non allylique. Dans notre cas, nous avons obtenu le chlorure transposé.



4) Technique de E.I. SNYDER.

Dans une récente publication, E.I. SNYDER (17) obtient des chlorures d'alcools allyliques sans réarrangement dans des conditions particulièrement douces ; cette méthode nous a donné le chlorure de transposition.



.../

Enfin, dans une publication de 1973, E. UCCIANI (18) a pu synthétiser des chlorures d'alcools allyliques sans transposition via le tosylate intermédiaire, en opérant dans des conditions plus violentes que celles généralement utilisées pour la synthèse des tosylates.

Nous avions pour notre part tenté la synthèse de tosylate selon la méthode de R.S. TIPSON (19), en vue d'une élimination ultérieure, le groupe tosyle étant un bon groupe partant ; nous n'avons jamais isolé de tosylate ni réalisé de substitution par le chlore dans des conditions plus vigoureuses ; nous avons toujours récupéré l'alcool inchangé ; nous pensons qu'il y a une impossibilité stérique, le groupe tosyle étant important et l'alcool étant tertiaire.

En conclusion, on peut dire que si les diverses réactions de synthèse d'halogénures allyliques sans réarrangement ont fourni à leurs auteurs les résultats attendus, il faut admettre que leurs alcools sont soit primaires ou secondaires, ce qui amoindrit considérablement le facteur stérique qui, dans le cas de nos alcools tertiaires, joue un rôle semble-t-il prépondérant.

II. - Synthèse d'acétates.

Nous avons vu plus haut que les réactions mettant en jeu la mobilité de l'hydroxyle donnaient naissance à des produits de substitution transposés.

Pour accéder à des dérivés des alcools insaturés tertiaires, nous avons pensé utiliser des réactions réputées mettre en jeu la mobilité du proton de l'hydroxyle. Parmi ces réactions, celle de la formation d'acétines a été particulièrement étudiée et la meilleure technique est l'acétylation par le chlorure d'acétyle en présence de pyridine ; l'excellence des rendements est en faveur, là encore, du caractère "pseudo primaire" des alcools étudiés.

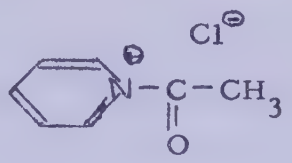
.../

Si on opère en présence d'anhydride acétique et en l'absence de pyridine, on observe un peu de transposition allylique ; la réaction n'a pas été retenue comme préparative. On peut rapprocher ceci des travaux de M. BERTRAND (20) et ses collaborateurs, qui, **au contraire pour** préparer les acétines transposées d'alcools de même structure, opèrent en milieu anhydride acétique, acide acétique.

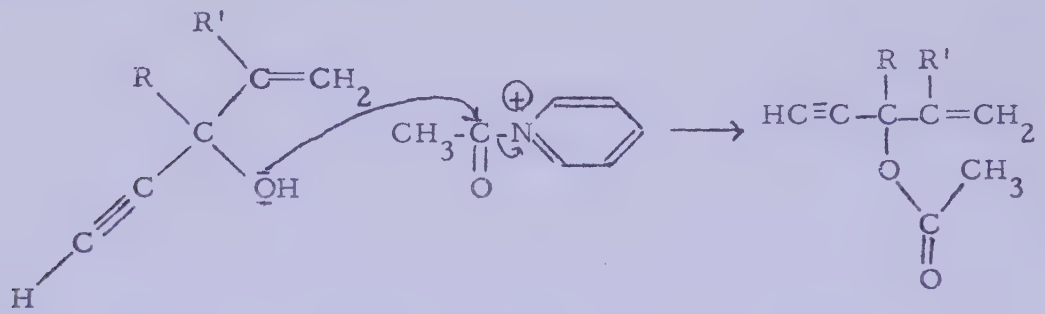
Notre synthèse d'acétates présente un double intérêt :

- on ne connait pratiquement pas d'esters d'alcoolstertiaires α-éthyléniques α'-acétyléniques ;
- a priori, ces acétines devraient permettre, par une pyrolyse classique, d'accéder à des hydrocarbures à la fois acétyléniques et biéthyléniques conjugués croisés.

En ce qui concerne la synthèse de ces acétates, nous savons que la première étape est la formation d'un sel de pyridinium :



qui réagit ensuite sur l'alcool pour donner l'acétate avec élimination de chlorure de pyridinium



Les acétates sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 80 - 90 % (voir partie expérimentale).

La pyrolyse des acétines a été tentée sur colonne garnie d'anneaux de verre, sous courant d'azote, dans diverses conditions de température et de hauteur de colonne.

.../

Alors qu'un alcool tertiaire α-éthylénique α'-acétylénique, dans les conditions utilisées, est retrouvé inchangé, l'acétate qui en dérive commence à montrer une certaine fragilité à partir d'environ 400°C. Les diverses pyrolyses effectuées ont permis de mettre en évidence, dans le condensat, de l'acide acétique, mais nous n'avons pu isoler de produit défini de la fraction neutre, peu importante. Par contre, il se produit sur la colonne une résinification notable ; ceci est sans doute dû à la fragilité des hydrocarbures insaturés formés, à température élevée et en présence d'acide acétique.

Nous pouvons conclure de ces synthèses que les réactions mettant en jeu la mobilité de l'hydroxyle donnent intégralement des produits de substitution transposés ; par contre, les réactions mettant en jeu la mobilité de l'hydrogène alcoolique donnent des produits non transposés.

D'autre part, la facilité d'accès aux acétates montre bien que nos alcools α-éthyléniques α'-acétyléniques n'ont pas les caractéristiques d'alcools vraiment tertiaires.

.../

CHAPITRE III

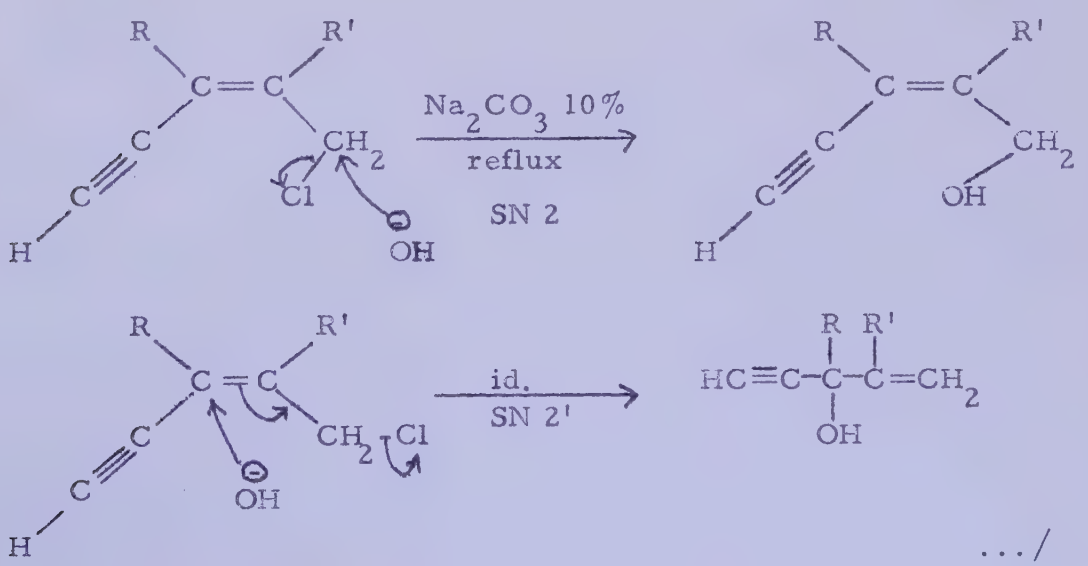
Solvolyse et aminolyse des chlorures α-éthyléniques γ-acétyléniques.

I. - Solvolyse par le carbonate de sodium en solution aqueuse.

On sait que l'action du chlorure de thionyle sur un alcool allylique conduit en général au mélange des deux chlorures métamères ou tautomères ; par ailleurs, la solvolyse d'un chlorure allylique pur fournit un mélange de deux produits, transposé ou non transposé. Le mécanisme de ces réactions a été beaucoup étudié par PREVOST et ses élèves (21), ainsi que par C.A. VERNON (22).

Les effets de solvant ont également été mesurés par R.H. DE WOLFE et W.G. YOUNG (23) qui étudient la solvolyse de plusieurs chlorures allyliques dans des conditions standard.

Dans notre cas, nous avons vu plus haut que nous obtenions régulièrement du chlorure transposé ; il nous a semblé dès lors intéressant d'étudier, dans des conditions standard, le comportement de nos chlorures en milieu basique (OH^-), il pouvait a priori se former deux alcools suivant une attaque SN 2 ou SN 2' :

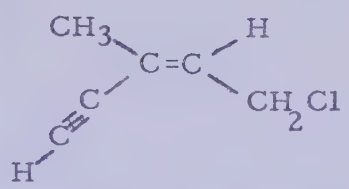
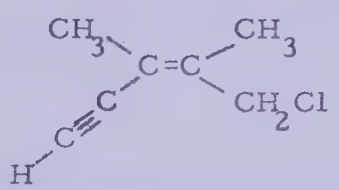
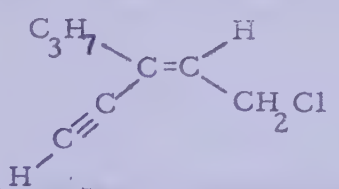


.../

Nous avons effectivement obtenu les deux attaques, la substitution SN 2 étant majoritaire (voir tableau III). Nous pouvons tenter une explication en faisant intervenir le facteur stérique comme dans le cas de la préparation des chlorures à partir des alcools.

Lesmélangesobtenusd'alcool primaire et tertiaire ont pu être facilement dosés par comparaison des intégrations des pics des protons acétyléniques en RMN.

Tableau III.

Chlorure	% alcool tertiaire	% alcool primaire
	21,2	78,8
	48	52
	20,5	79,5

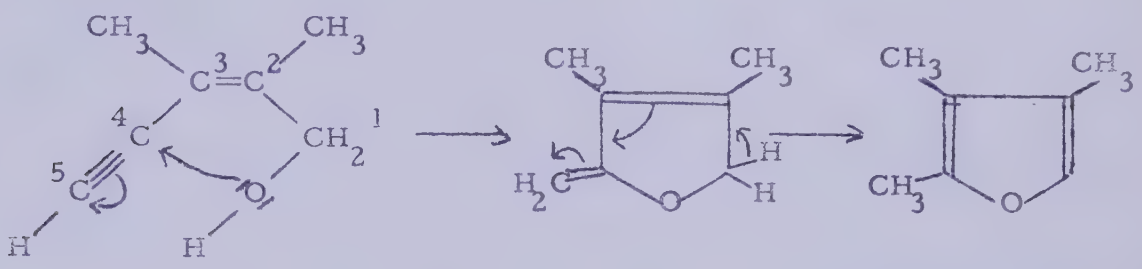
Cas du Chloro-1 diméthyl-2,3 pentène-2 yne-4 :

Ce chlorure, soumis aux conditions de solvolyse donne, à côté des deux alcools attendus, 50 % de triméthyl-2,3,4 furanne que nous avons déjà rencontré lors de la transposition du méthyl isopropényl éthynyl carbinol.

Dans le cas présent, comme on se trouve en milieu basique, cette réaction peut s'expliquer plus aisément :

.../

On peut en effet considérer que les deux méthyles se repoussant mutuellement, rapprochent du **fait même** l'hydroxyle de la triple liaison, ce qui rend l'attaque par le doublet libre de l'oxygène possible.



Comme les alcools correspondants, non porteurs d'un méthyle en 2 , les autres chlorures n'ont pas donné de trace de composé furannique.

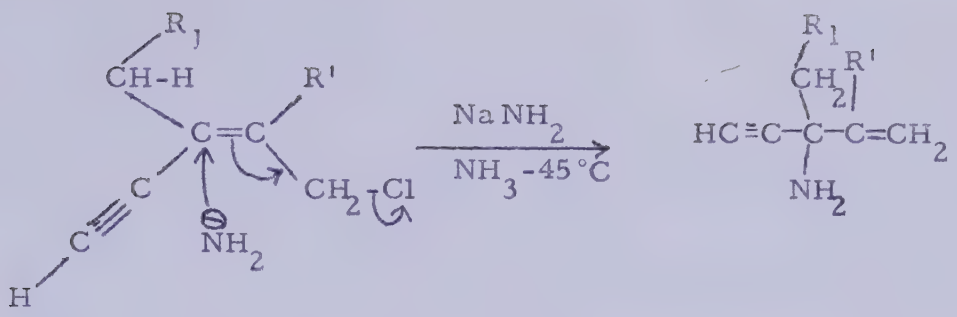
II. - <u>Aminolyse par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide</u>.

Nous avons vu que la solvolyse des halogénures par des ions hydroxyles donnait un mélange de deux alcools ; il nous a semblé intéressant de faire réagir l'amidure de sodium en milieu ammoniac liquide et de voir si on obtenait aussi un mélange de deux amines.

La littérature offre quelques exemples de substitution d'un chlore par un ion amidure sans élimination ; G.F. HENNION et E.G. TEACH (24) ont pu ainsi synthétiser des amines propargyliques primaires ; ces auteurs opèrent du reste, soit en présence d'ions amidure, soit d'ions acétylure ; ils obtiennent l'amine avec des rendements de 50 à 60 %.

Nous avons appliqué cette méthode de synthèse à nos chlorures qui sont allyliques et γ-acétyléniques ; nous avons pu isoler l'amine résultant d'une attaque SN 2' avec des rendements de 25 %.

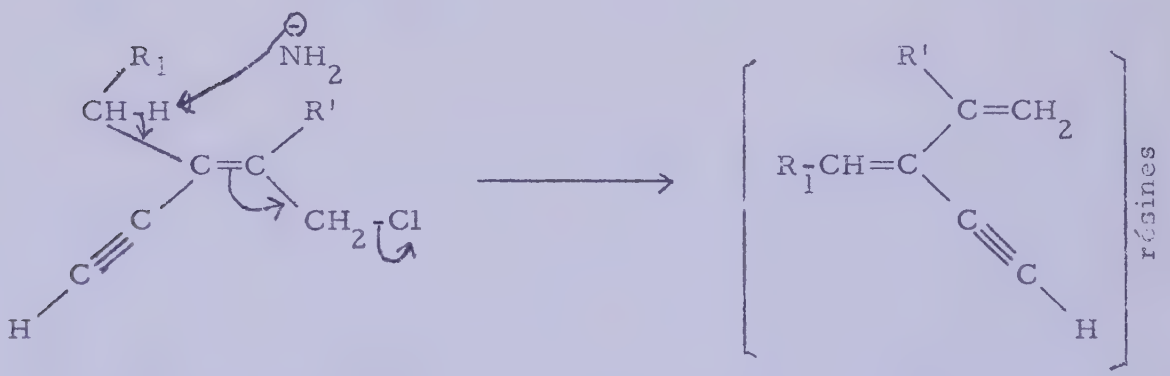
.../



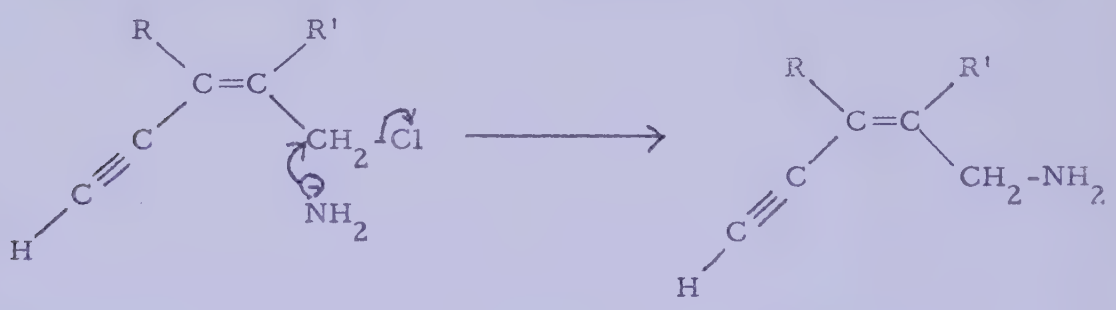
A côté de l'amine, il se forme une quantité importante de résines.

Ces résines peuvent provenir de l'évolution de produits fragiles formés dans un premier stade de la réaction :

- soit une diényne, résultant d'une élimination au travers d'un système allylique ; nous avons déjà vu que la pyrolyse des acétines conduisait à des résines.



- soit une amine primaire, résultant d'une substitution SN 2.

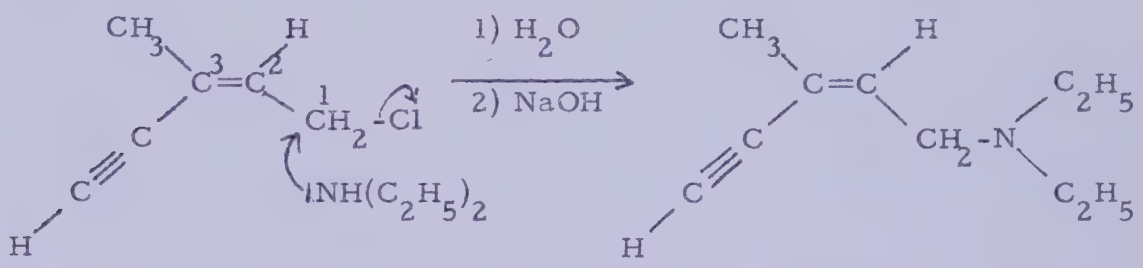


Cette explication nous semble plausible puisqu'elle constitue un parallélisme avec le comportement des ions OH^- dans la solvolyse des chlorures, mais il faut remarquer que, dans la littérature, on ne trouve guère d'exemples d'amines libres α-éthyléniques γ-acétyléniques ; en 1946, E.R.H. JONES (25) obtient ce type d'amines

.../

avec de mauvais rendements (12 %) en faisant réagir en autoclave un chlorure α-éthylénique γ-acétylénique sur de l'ammoniac à 100 ° pendant 20 heures ; JONES n'obtient pas de produit de substitution SN2'. Or, dans la même publication, l'auteur fait état d'une substitution SN 2' par la diéthylamine dans l'eau ; ce résultat semble fort inattendu si on considère que le groupe diéthylamine est tout de même important.

Nous avons, pour notre part, repris cette réaction sur l'un de nos halogénures ; nous avons obtenu un produit de substitution SN 2 :



Il faut cependant noter que JONES travaillait sur des composés dont l'atome de carbone en 3 n'était pas, comme dans notre cas, porteur d'un substituant ; l'aspect stérique n'intervient plus de la même façon ; en outre, l'auteur se place dans des conditions de température et de pression bien plus élevées que les notres, ce qui n'exclut pas des isomérisations. En nous plaçant dans les mêmes conditions, nous avons obtenu une résinification totale.

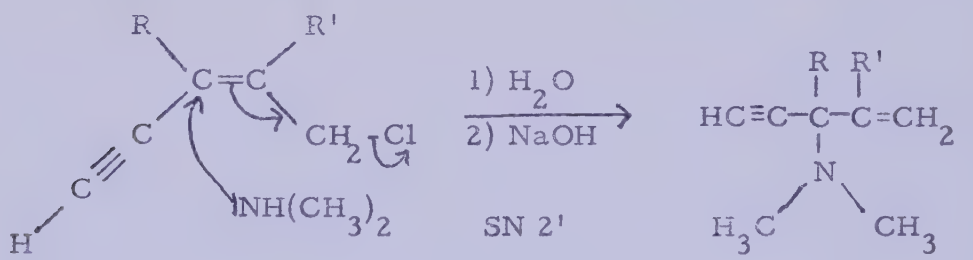
.../

CHAPITRE IV

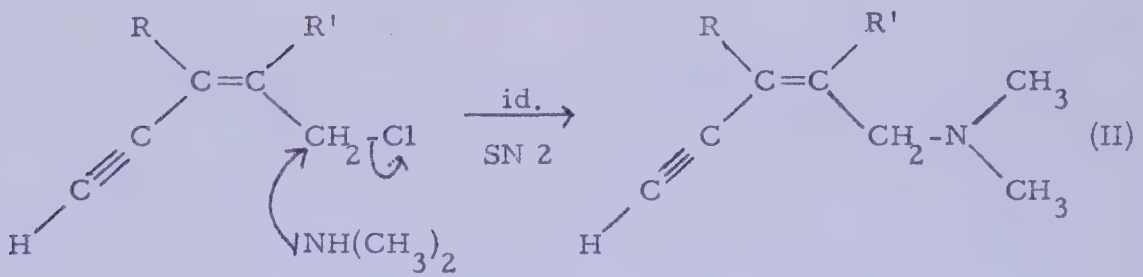
Synthèses d'amines tertiaires α-éthyléniques α'-acétyléniques. Accès à quelques pyrroles N-méthylés

L'amination de nos chlorures par des amines secondaires méritait une étude particulière pour plusieurs raisons :

Nous avons vu dans le chapitre précédent que lors des réactions de solvolyse par des ions hydroxyles, il se formait, à côté de l'alcool attendu, une quantité assez importante d'alcool résultant d'une substitution SN2' ; nous pouvions penser que l'action des amines secondaires en solution aqueuse donnerait un résultat comparable :



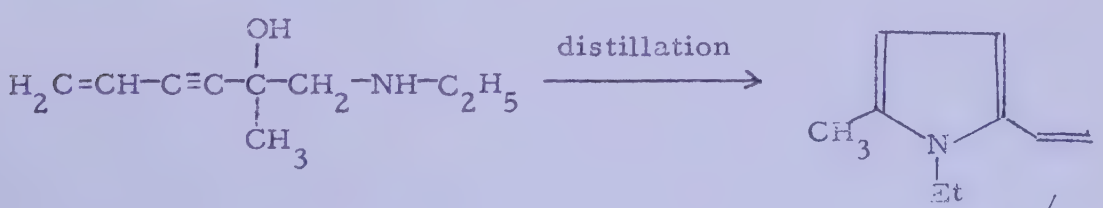
(I)



(II)

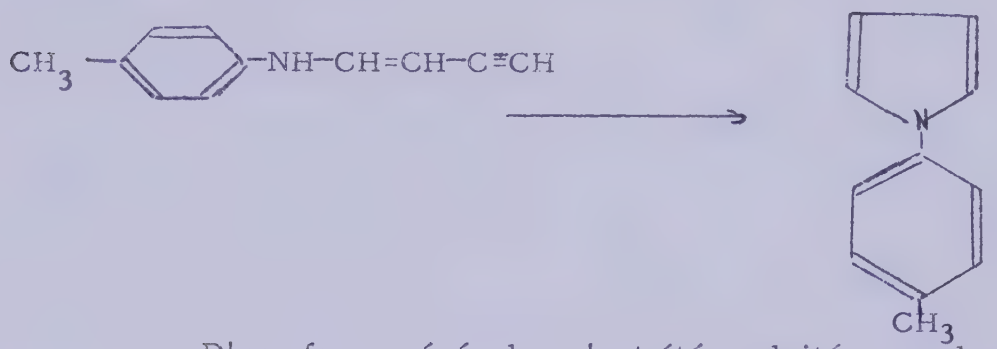
La réaction (I) n'a jamais été observée.

Divers auteurs, notamment F. Ya. PERVEEV (26) et ses collaborateurs, ont obtenu des pyrroles N-substitués à partir d'amines β-acétyléniques par addition intramoléculaire de l'amine sur la triple liaison.

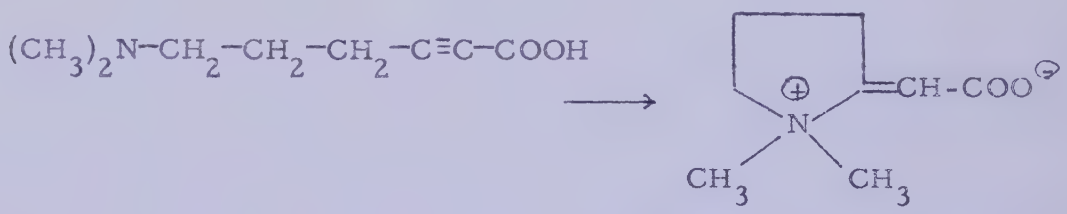


.../

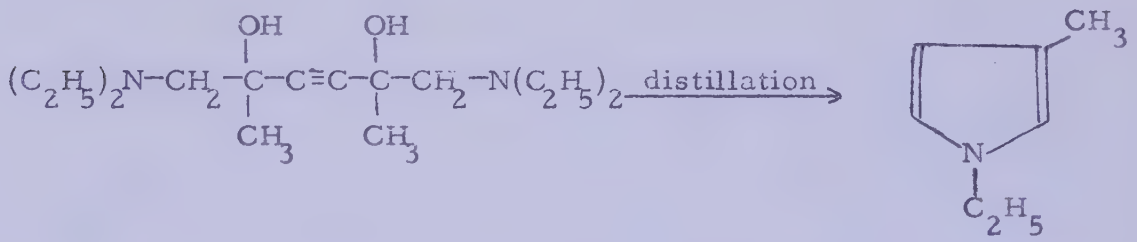
De même, K. E. SCHULTE (27) partant d'énamines 3-acétyléniques obtient des pyrroles N-substitués :



D'une façon générale, n'ont été exploitées que les additions intramoléculaires d'amines secondaires ou primaires sur les triples liaisons. Cependant, on connait des exemples de cyclisation d'amino acides acétyléniques donnant naissance à des bétaines (28) :



Enfin, une publication de F. Ya. PERVEEV (29) et ses collaborateurs mentionne l'obtention d'un pyrrole N-éthylé à partir d'une diamine tertiaire β-acétylénique :

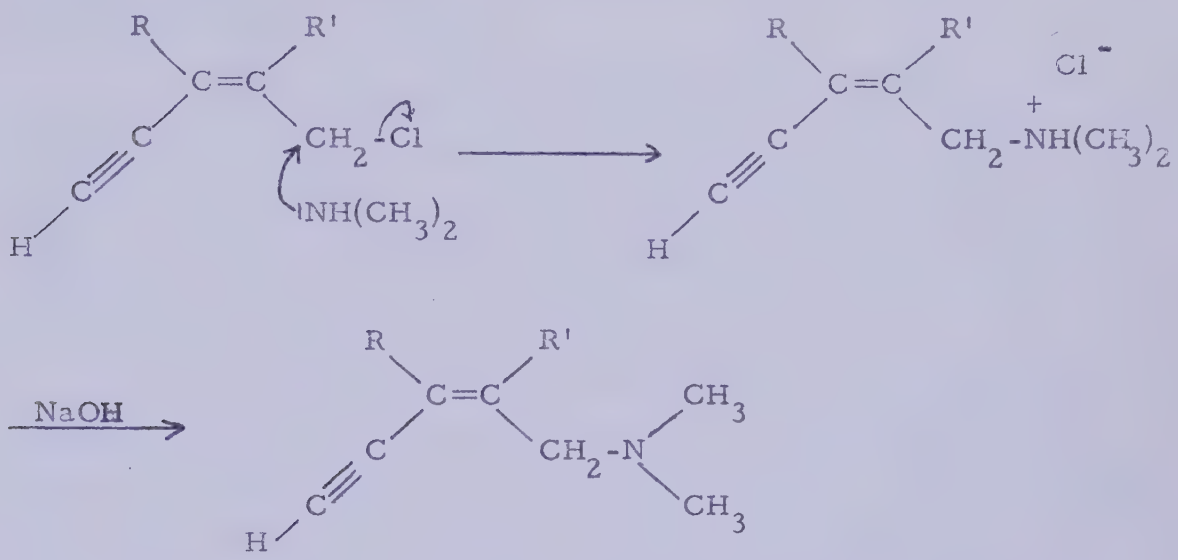


Nos amines tertiaires pouvaient a priori de la même façon donner des produits de cyclisation à 5 ou 6 chainons.

Les chlorures de départ sont allyliques et réagissent donc rapidement sur la diméthylamine en solution aqueuse ; nous avons pu isoler l'amine de substitution attendue et des N-méthyl-pyrroles di ou trisubstitués.

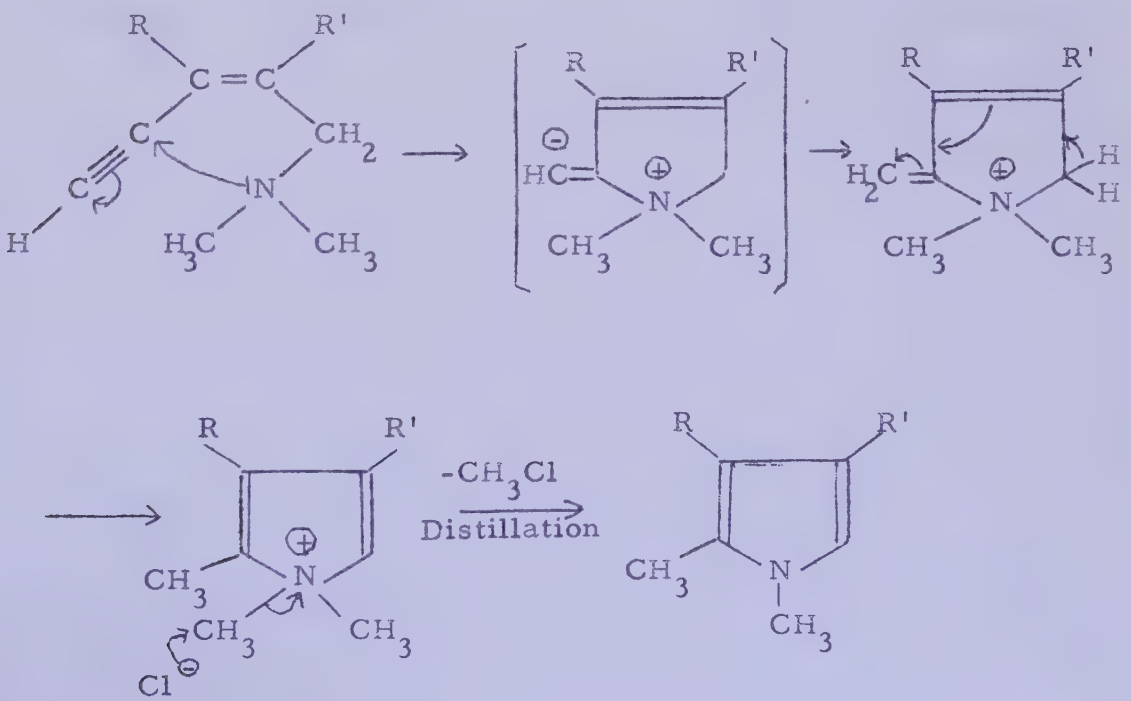
.../

Du point de vue mécanisme, la première étape de la réaction est une substitution du chlore par la diméthylamine :



Si l'on ajoute à la solution de sel d'amine la quantité stoechiométrique de soude, on peut isoler un peu d'amine libre attendue (voir partie expérimentale) par extraction à l'éther.

La phase aqueuse, après épuisement en continu à l'éther, est distillée. On isole alors le pyrrole. Il est alors raisonnable de penser qu'en milieu pratiquement neutre mais contenant encore des ions chlorure, la cyclisation procède par le mécanisme suivant :



.../

La présence d'ions chlorure est nécessaire à la déquaternisation, puisque l'amine libre traitée par la soude dans les mêmes conditions demeure inchangée.

Nous avons dans certains cas opéré en présence d'un excès de soude ; nous sommes alors dans les conditions d'une transposition de STEVENS (30), que nous n'avons jamais observée ; ceci indique bien que les doubles liaisons se réarrangent dans le cycle par transfert 1-5 avant la déquaternisation.

La déquaternisation qui intervient ici est facilitée par le fait que la molécule devient aromatique. La littérature est peu riche en exemples dans ce domaine, mais notons que R. L. HINMAN et J. LANG (31) ont pu isoler le perchlorate de NN-diméthyl indolinium qui se déméthyle aisément en présence d'ions chlorure.

Cette méthode nous a permis l'accès à quelques pyrroles N-méthylés avec des rendements de l'ordre de 50 % (voir partie expérimentale).

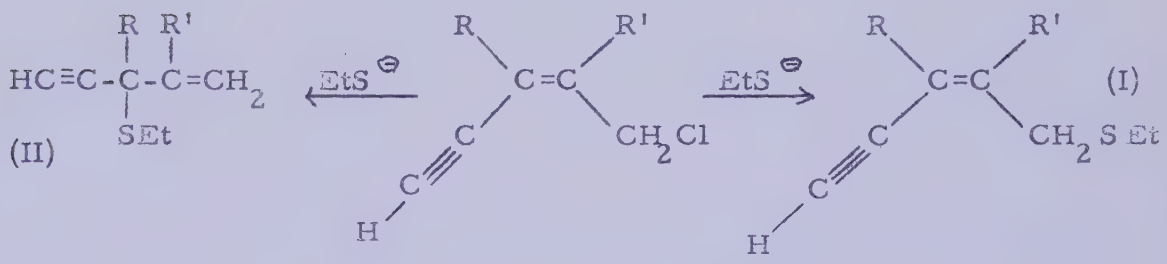
Les amines précédentes quaternisées par l'iodure de méthyle dans la méthyl éthyl cétone et distillées à pression ordinaire après passage en milieu basique n'ont pas donné de diényne par dégradation d'HOFFMAN ; nous avons obtenu une résinification totale.

CHAPITRE V

Synthèse de thioéthers dérivés des chlorures α-éthyléniques γ-acétyléniques.

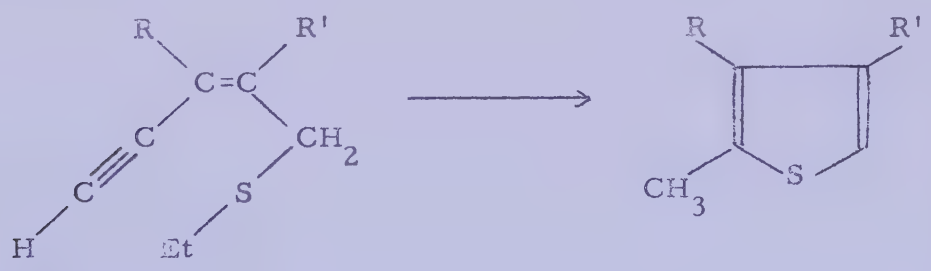
Il nous a semblé intéressant de faire réagir un ion thiolate sur nos chlorures, ceci pour deux raisons :

- on pouvait s'attendre à deux substitutions : SN 2 ou SN 2' comme nous l'avons vu dans le cas de la solvolyse par les ions hydroxyles :



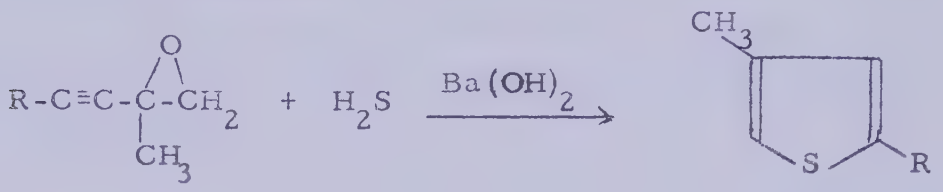
La réaction (II) n'a jamais été observée ; on peut attribuer cela à un effet stérique lié à la taille du groupement éthyl thiolate.

- Nous avons vu dans le Chapitre précédent que nos amines se cyclisaient pour donner des pyrroles N-méthylés; nous pouvions de la même façon espérer, dans le cas des dérivés soufrés, une hétérocyclisation qui aurait permis un accès aux thiofènes :



.../

Si la littérature est relativement riche en ce qui concerne l'addition intramoléculaire d'amines secondaires ou d'hydroxyles sur les triples liaisons, elle l'est beaucoup moins en ce qui concerne l'addition des thiols ; on trouve cependant des travaux de F. Ya. PERVEEV et N.I. KUDRYASHOUA (33) qui, en faisant réagir du sulfure d'hydrogène sur des époxydes α-acétyléniques ont obtenu des thiofènes :



Dans notre cas, il ne s'agit plus de l'action de $HS^{\ominus}$ mais de $EtS^{\ominus}$ et l'hétérocyclisation ne pourrait avoir lieu que par le passage par un ion sulfonium, moins stable qu'un ammoniac quaternaire. C'est sans doute pour cette raison que nous n'avons pas obtenu les thiofènes attendus.

Ces synthèses nous ont cependant permis d'accéder à des thioéthers α-éthyléniques γ-acétyléniques, inconnus à notre connaissance jusqu'à présent, avec des rendements acceptables.

CONCLUSION

Ces diverses synthèses nous ont permis d'étudier systématiquement les alcools tertiaires α-éthyléniques α-acétyléniques ; nous avons ainsi pu étudier de nouveaux cas de transposition allylique et accéder, dans un cas, au triméthyl furanne avec un rendement acceptable.

Nous avons pu vérifier que les réactions faisant intervenir la mobilité de l'hydroxyle donnaient toujours le produit de transposition allylique, et que les réactions mettant en jeu la mobilité de l'hydrogène alcoolique donnaient un produit non transposé.

La solvolyse des chlorures α-éthyléniques γ-acétyléniques nous a permis de déterminer les pourcentages de réactions SN 2 et SN 2' ; de même, l'aminolyse par l'amidure de sodium nous a montré l'existence d'un seul produit provenant d'une réaction SN 2'.

La substitution du chlore par la diméthylamine a donné un accès inattendu aux pyrroles N-méthylés.

Enfin, si la substitution du chlore par un ion thiolate n'a pas donné les thiofènes attendus, elle nous a néanmoins donné accès à des thioéthers non encore décrits.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

Au moment où nous rédigeons ce travail, nous avons eu connaissance d'une publication de M. SANTELLI et M. BERTRAND (32), où il est fait état de transpositions allyliques d'alcools tertiaires α-éthyléniques α'-acétyléniques, dans des conditions légèrement différentes des nôtres. Plus précisément, ces auteurs ont transposé le méthyl, isopropényl éthynyl carbinol en phase homogène (HCl_4 N I THF), et ils n'ont pas obtenu le triméthyl-furanne que nous avons rencontré en opérant en phase hétérogène (H_2SO_4 1 %).

PARTIE EXPERIMENTALE

I. - Synthèse des alcools tertiaires α-éthyléniques α'-acétyléniques.

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un tube de garde garni d'actigel, on place 1100 ml d'ammoniac liquide dans lequel on fait arriver de l'acétylène débarassé d'acétone par passage dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique dilué, puis dans deux pièges refroidis par un mélange carboglace-acétone ; le ballon est, avant l'introduction de NH_3, refroidi à -45°C.

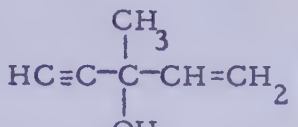
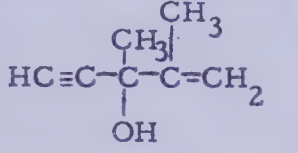
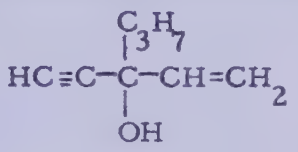
On ajoute, toujours à -45°C, d'abord une quantité catalytique de nitrate ferrique, puis, en maintenant le courant d'acétylène, le calcium en copeaux (22 g) de manière que la coloration bleue reste fugace.

La température est abaissée à -55°C et on ajoute alors une mole de cétone en 10 mn ; le milieu est dilué par 200 ml d'éther anhydre pour éviter la formation de masses gommeuses qui freineraient l'agitation. Le mélange est agité pendant 4 heures à -55°C, en maintenant un léger courant d'acétylène, et l'ammoniac est évaporé en une nuit.

L'hydrolyse est réalisée par la glace et l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 3-4 ; l'alcool est extrait à l'éther, séché sur sulfate de sodium et distillé sous vide. (Tableau IV).

.../

Tableau IV

Alcool	Eb°C/mm Hg	Rendement %	n_D^{25}
	36°/15	63	1.4433
	45°/15	61	1.4491
	56°/15	68	1.4511

- Analyse

. méthyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3 (C_6H_8O)

Calc. % : C 74,97 H 8,39

Tr. : 75,14 8,29

. diméthyl-2,3 pentène-1 yne-4 ol-3 ($C_7H_{10}O$)

Calc. % : C 76,32 H 9,15

Tr. : 76,44 9,06

. vinyl-3 hexyne-1 ol-3 ($C_8H_{12}O$)
(propyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3).

Calc. % : C 77,37 H 9,74

Tr. : 77,11 9,59

- Caractéristiques Infra-rouge.

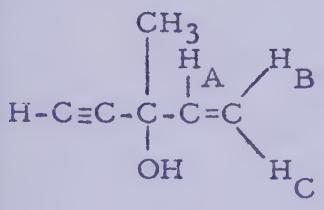
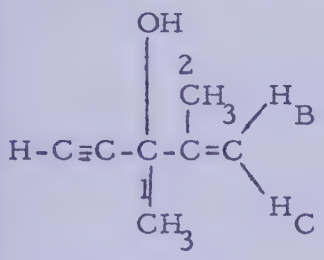
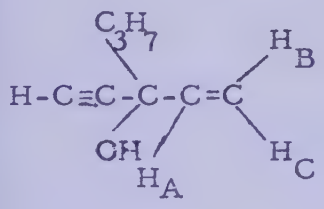
Nous donnons ici des valeurs globales, valables pour les trois alcools, à quelques cm^{-1} près :

3390 cm^{-1} (F), ν O-H ; 3280 cm^{-1} (F) , $\nu \equiv$C-H ; 3075 cm^{-1} (f) , ν $C_{\diagdown H}$; 2100 cm^{-1} (f) , ν C≡C ; 1630 cm^{-1} (m), ν C=C ; 1100 cm^{-1} (F), ν C-O ; 905 cm^{-1} (F) , δ $CH=CH_2$.

.../

Caractéristiques R. M. N.

Tableau V.

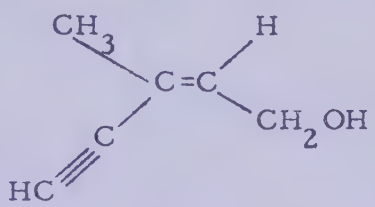
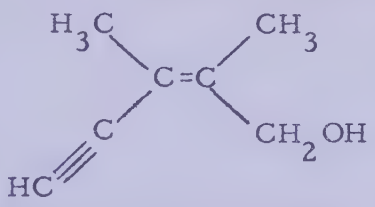
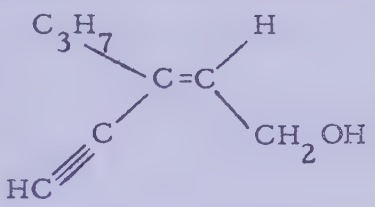
Alcool	δ ppm	attribution	multiplicité spectrale	Couplage Hz
	1,67 2,47 4,95 < δ < 6,22	CH_3 H acétylénique protons vinyliques	singulet singulet doublets dédoublés	JHB-HC=2 JHA-HC=9,5 JHA-HB=16
	1,51 1,84 2,40 4,78 5,23	$^1CH_3$ $^2CH_3$ H acétylénique H_B H_C	singulet doublet singulet pic unique massif de 4 raies	$J\ H_B\text{-}H_C$ =1,3 $J\ ^2CH_3\text{-}HB$=1,3
	0,75 < δ < 1,10 1,30 < δ < 1,80 2,47 4,90 < δ < 6,15	$-CH_3$ de C_3H_7 $-CH_2-CH_2-$ de C_3H_7 H acétylénique protons vinyliques	massif complexe singulet doublets dédoublés	JHB-HC=2 JHA-HB=9,5 JHA-HC=16

.../

II. - Transposition allylique .

Dans une fiole de 100 ml surmontée d'un réfrigérant, on place 5 g d'alcool et 50 ml d'acide sulfurique à 1 % ; le mélange est porté à reflux sous agitation pendant 15 mn ; l'alcool est extrait par l'éther, séché sur sulfate de sodium et distillé sous vide (Tableau VI).

Tableau VI.

Alcool	Eb/mm Hg °C	Rendement %	n_D^{25}
	68/12	75	1.4817
	79/12	voir Tableau I	1.4850
	87/12	84	1.4885

- Cas du diméthyl-2, 3 pentène-2 yne-4 ol-1

Nous avons signalé plus haut le comportement spécial de cet alcool. Par chauffage à reflux pendant 30 minutes de l'émulsion qu'il forme avec H_2SO_4 à 1 %, et traitement habituel, on isole le triméthyl-2, 3, 4 furanne avec un rendement de 60 %.

Eb = 34°C / 20 mm Hg

n_D^{25} = 1.4509.

.../

- Caractéristiques Infra-Rouge :

2850 cm^{-1} (F) , ν C-H ; 1640 (f) ν C=C ; 1120 (F) , ν C-O.

- Analyse :

. Méthyl-3 pentène-2 yne-4 ol-1 (C_6H_8O).

Calc. % :	C	74,97	H 8,39
Tr. :		75,04	8,21

. Diméthyl-2,3 pentène-2 yne-4 ol-1 ($C_7H_{10}O$).

Calc. % :	C	76,32	H 9,15
Tr. :		76,13	9,08

. Hexène-2 yne-3 ol-1 ($C_8H_{12}O$).

Calc. % :	C	77,37	H 9,74
Tr. :		77,11	9,59

. Triméthyl-2,3,4 furanne ($C_7H_{10}O$).

Calc. % :	C	76,32	H 9,15
Tr. :		76,09	9,06

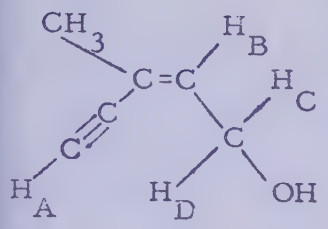
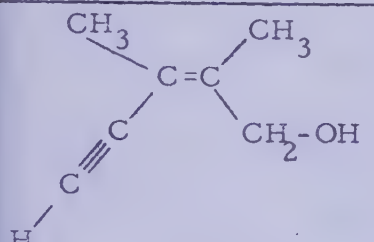
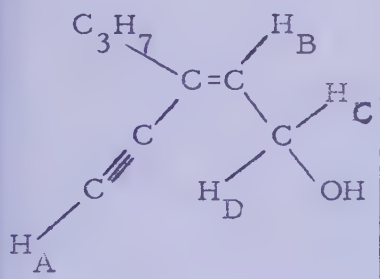
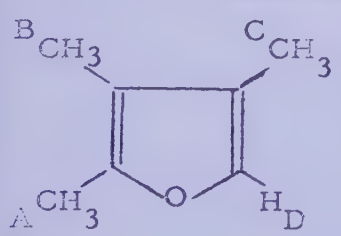
- Caractéristiques Infra-Rouge des alcools :

3400 cm^{-1} (F) , ν O-H ; 3280 cm^{-1} (F) , ν ≡C-H ; 2080 cm^{-1} (f), ν C≡C ; 1630 cm^{-1} (m) , ν C=C ; 1010 cm^{-1} (F) , ν C-O.

.../

Caractéristiques R. M. N.

Tableau VII.

Composé	δ ppm	attribution	multiplicité spectrale	Couplage Hz
	1,87	CH_3	multiplet	
	3,15	H acétylénique	singulet	
	4,18	H_C	doublet dédoublé	$J_{CH_3-H_B} = 1$
	4,30	H_D		
	5,90	H_B	trois raies démultipliées par couplage avec CH_3 et H_A	$JH_B-H_C = 6,5$ $JH_B-H_D = 6,5$
	1,80	2 CH_3	pic unique en première analyse	
	3,18	H acétylénique	singulet	
	4,27	CH_2	singulet	
	0,75 < δ < 1,02	CH_3 de C_3H_7	massif	
	1,25 < δ < 2,20	$-CH_2-CH_2$ de C_3H_7	complexe	
	3,12	H_A	singulet	
	4,25	H_C, H_D	doublet dédoublé	
	5,92	H_B	trois raies démultipliées par couplage avec H_A	$JH_B-H_C = 6,5$ $JH_B-H_D = 6,5$
	1,85	$^B CH_3$ et $^C CH_3$	troies raies	$J^C CH_3-H_D = 1,5$
	2,13	$^A CH_3$	singulet	
	6,91	H_D	raies multiples en structure fine	

.../

III. - Passage des alcools $HC\equiv C-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{R\ R'}{\overset{|\ \ |}{C}}}}-C=CH_2$ aux chlorures $HC\equiv C-\overset{R\ R'}{\overset{|\ \ |}{C}}=C-CH_2Cl$.

1) - Par action de HCl concentré (32)

Dans une fiole munie d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on place 0,1 mole d'alcool et 25 ml d'acide chlorhydrique concentré ; la réaction est complète en 30 mn, le chlorure est extrait par l'éther, séché sur sulfate de sodium et distillé sous vide (Rendement : 75 %).

2) - Par action de $SOCl_2$

La réaction est effectuée dans le même appareillage.

A 0,1 mole d'alcool, on ajoute doucement à 0°C, 12 g de chlorure de thionyle ; on laisse le mélange revenir à température ordinaire ; l'agitation est maintenue pendant 3 heures sous léger reflux et l'excès de chlorure de thionyle est détruit par la glace. Le chlorure est extrait par l'éther, séché sur sulfate de sodium et distillé sous vide (Rendement : 53 %).

3) - Par action de $SOCl_2$ en milieu pyridine (33).

A 0,1 mole d'alcool dans 12 g de pyridine, on ajoute lentement 12 g de chlorure de thionyle ; quand l'addition est terminée, le mélange est chauffé une heure à reflux; on hydrolyse par la glace, le chlorure est extrait à l'éther, séché et distillé sous vide (Rendement : 55 %).

4) - Synthèse de E.J. COREY.

Dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on dissout 7,5 g de N-chloro succinimide dans 250 ml de chlorure de méthylène sec ; la solution est refroidie à 0°C, on ajoute alors 4,4 ml de sulfure de diméthyle. La température est abaissée à -20°C par un mélange carboglace-acétone, et on ajoute 0,05 mole d'alcool dans 25 ml de chlorure de méthylène.

.../

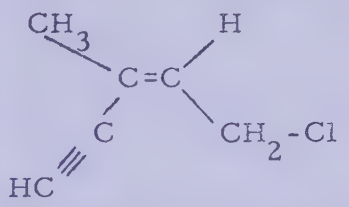
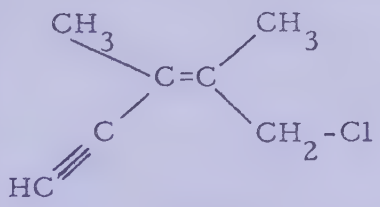
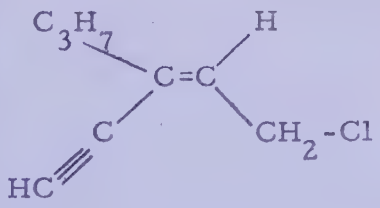
Le mélange est ramené à 0°C et est laissé pendant 2 heures sous agitation. On hydrolyse ensuite par la glace et l'eau salée ; la couche organique est séparée , la phase aqueuse extraite deux fois par l'éther.

Après séchage sur $MgSO_4$ et distillation sous vide, on isole le chlorure avec un rendement de 70 %.

5) - Technique de SNYDER.

Dans un erlenmeyer muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on place 13,5 g de triphényl phosphine et 19 ml de tétrachlorure de carbone ; on ajoute en une seule fois 5 g d'alcool; le mélange est abandonné 48 heures à température ordinaire, le tétrachlorure est évaporé, le phosphite de triphényl précipite et on isole le chlorure du filtrat à la façon habituelle. Rendement : 75 %.

Tableau VIII

Chlorure	Eb/mm Hg °C	Rendement %	n_D^{25}
	37°/20	75 %	1.4847
	53°/15	80 %	1.4865
	65°/15	85 %	1.4886

.../

- Analyse :

. Chloro-1 méthyl-3 pentène-2 yne-4 (C_6H_7Cl)

Calc. % :	C 63,15	H 6,18	Cl 31,67
Tr. :	62,98	6,26	29,57

. Chloro-1 diméthyl-2,3 pentène-2 yne-4 (C_7H_9Cl).

Calc. % :	C 65,61	H 7,02	Cl 27,37
Tr. :	65,48	6,91	25,32

. Chloro-1 hexène-2 yne-4 ($C_8H_{11}Cl$).

Calc. % :	C 67,42	H 7,75	Cl 24,83
Tr. ::	67,11	7,64	22,61

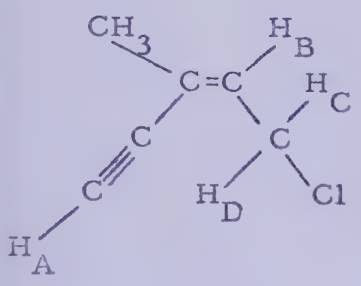
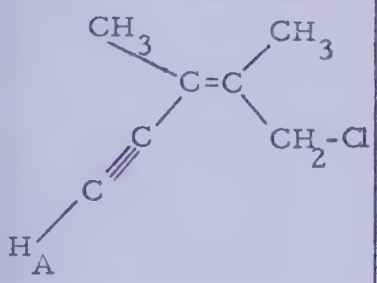
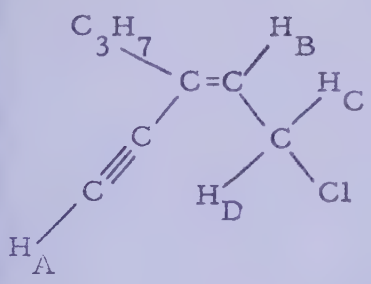
- Caractéristiques Infra-Rouge
(valables pour les trois chlorures)

3260 cm^{-1} (F) , ν $\equiv$C-H ; 2960 cm^{-1} (F) , ν C-H ;
1620 cm^{-1} (m) , ν C=C ; 690 cm^{-1} (F) , ν C-Cl.

.../

Caractéristiques R. M. N.

Tableau IX

Chlorure	δ ppm	attribution	multiplicité spectrale	Couplage Hz
	1,94	CH_3	doublet	$JCH_3\text{-}H_B = 1$
	3,18	H_A	singulet	
	4,15	H_C, H_D	doublet	$JH_B\text{-}H_C = 7,5$
	4,27			$JH_B\text{-}H_D = 7,5$
	5,92	H_B	triplet démultiplié par couplage avec H_A	
	1,85	2 CH_3	singulet	
	3,09	H_A	singulet	
	4,29	CH_2	singulet	
	0,77 < δ < 1,09	CH_3 de C_3H_7	massif complexe	
	1,30 < δ < 2,32	$-CH_2-CH_2$ de C_3H_7		
	3,22	H_A	singulet	
	4,20	H_C	doublet	$JH_B\text{-}H_C = 7,5$
	4,33	H_D		$JH_B\text{-}H_D = 7,5$
	5,93	H_B	triplet démultiplié par couplage avec H_A	

.../

IV. - Synthèse des acétates des alcools $HC\equiv C-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-CH=CH_2$

Dans un erlenmeyer muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on place 0,1 mole d'alcool et 10,4 g de pyridine (0,1 mole + 30 %) ; on ajoute goutte à gouttele chlorure d'acétyle (10 g, soit un excès de 30 %) ; le mélange est abandonné pendant 24 heures à température ordinaire. L'excès de sel de pyridinium est détruit par la glace, l'acétate est extrait par l'éther, on lave la couche éthérée du bicarbonate, sèche sur sulfate de sodium et distille sous vide.

Tableau X

Acétate	Eb/mm Hg °C	Rendement	n_D^{25}
$HC\equiv C-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH=CH_2$	54/15	84 %	1.4356
$HC\equiv C-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$	65/15	77 %	1.4458
$HC\equiv C-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{\overset{\overset{C_3H_7}{|}}{C}}-CH=CH_2$	77/12	68 %	1.4560

- Caractéristiques Infra-Rouge :

3270 cm^{-1} (F), ν ≡C-H ; 2100 cm^{-1} (f), ν C≡C ; 1730 cm^{-1} (F), ν C=O ; 1640 cm^{-1} (f), ν C=C ; 1225 cm^{-1} (F) ; 925 cm^{-1} (F), δ $CH=CH_2$.

.../

- Analyse :

. acétate de méthyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3 ($C_8H_{10}O_2$).

Calc. % :	C	69,54	H	7,30
Tr :		69,45		7,34

. acétate de diméthyl-3,4 pentène-1 yne-4 ol-3 ($C_9H_{12}O_2$).

Calc. % :	C	71,02	H	7,95
Tr. :		70,94		8,06

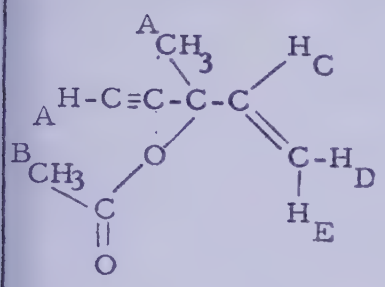
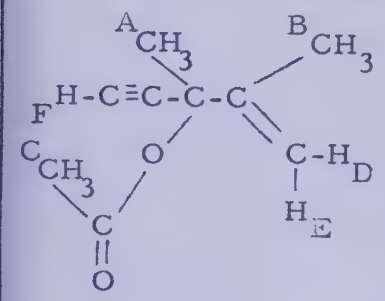
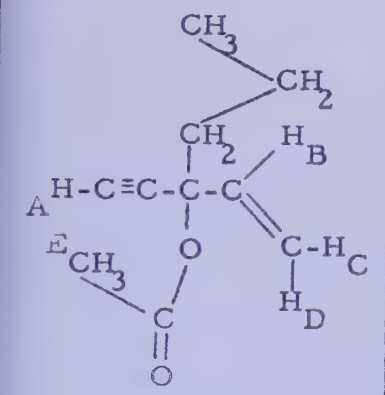
. acétate de propyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3 ($C_{10}H_{14}O_2$).

Calc. % :	C	72,26	H	8,49
Tr. :		72,15		8,51

.../

Caractéristiques R.M.N. (CCl_4)

Tableau XI

Acétate	δ ppm	attribution	multiplicité spectrale	Couplage Hz
	1,68 1,99 2,60 5,10 < δ < 6,22	$^{A}CH_3$ $^{B}CH_3$ H_A protons vinyliques	singulet singulet singulet doublets dédoublés	JH_D-H_C = 15,7 JH_C-H_E = 9 JH_D-H_E = 1,9
	1,68 1,80 1,98 2,53 4,90 5,25	$^{A}CH_3$ $^{B}CH_3$ $^{C}CH_3$ H_F H_D H_E	singulet doublet singulet singulet massif de 5 raies singulet élargi	$J^{B}CH_3-H_D$ = 1,2 JH_D-H_E = 1,2
	0,80 < δ < 1,05 1,25 < δ < 1,95 1,97 5,15 < δ < 6,15	CH_3 de C_3H_7 CH_2-CH_2 de C_3H_7 $^{E}CH_3$ protons vinyliques	massif complexe massif complexe singulet doublets dédoublés	 JH_B-H_D = 9 JH_B-H_C = 15,9 JH_C-H_D = 2

.../

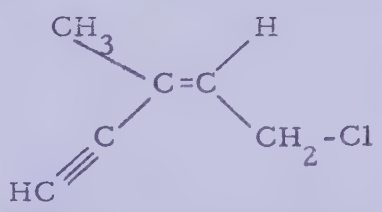
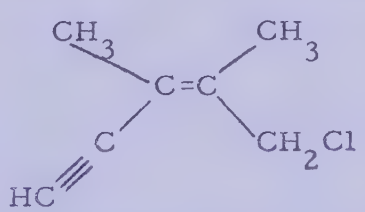
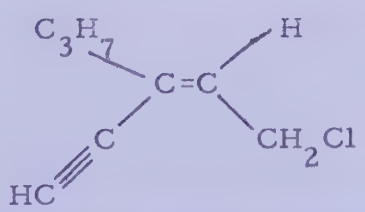
V. - Solvolyse des chloro-5 pentène-3 ynes-1.

Nous avons utilisé la méthode décrite dans ORGANIC SYNTHESES (34).

Dans un erlenmeyer muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on place 50 ml d'une solution de carbonate de soude à 10 % et 5 g du chlorure. Le mélange est porté à reflux pendant 3 h, les alcools obtenus sont extraits par l'éther, séchés sur sulfate de sodium et distillés sous vide.

Il est impossible de séparer complètement l'alcool primaire de l'alcool tertiaire, bien que les points d'ébullition soient très différents : en effet, les produits s'entrainent sur la colonne.

Tableau XII

Chlorure	Rendement
	65 % d'alcool
	31 % d'alcool + 36 % de furanne
	71 % d'alcool

Les spectres Infra-Rouge et R.M.N. de ces alcools ont été décrits plus haut.

.../

VI. - Aminolyse par $NaNH_2$.

Dans un tricol muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un tube de garde à chlorure de calcium, on prépare 0,11 mole d'amidure de sodium à partir de 150 ml d'ammoniac liquide et 2,5 g de sodium selon T.H. WAUGHN, R.E. VOGT et J.A. NIEUWLAND (35).

L'halogénure (0,1 mole) est versé goutte à goutte en solution dans 50 ml d'éther anhydre. Lorsque l'addition est terminée, on ajoute 100 ml d'éther anhydre. L'ammoniac est évaporé en une nuit, le mélange est hydrolysé par la glace, puis extrait à l'éther, séché sur carbonate de potassium et distillé sous vide.

Tableau XIII

Amine	Eb/mm Hg °C	Rendement	n_D^{25}
$HC\equiv C-C(CH_3)(NH_2)-CH=CH_2$	27/30	20 %	1.4490
$H-C\equiv C-C(CH_3)(NH_2)-C(CH_3)=CH_2$	33/15	27 %	1.4590
$H-C\equiv C-C(C_3H_7)(NH_2)-CH=CH_2$	47/15	25 %	1.4685

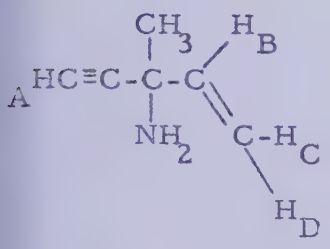
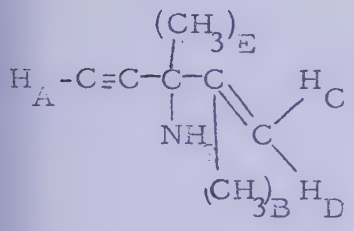
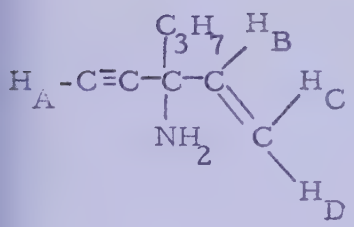
Caractéristiques Infra-Rouge :

3280 cm^{-1} (m), ν N-H ; 3210 cm^{-1} (F), $\nu \equiv C-H$; 1640 cm^{-1} (m), ν C=C ; 1245 cm^{-1} (F), ν C-N ; 905 cm^{-1} (F), δ $CH=CH_2$.

.../

Caractéristiques R.M.N. (CCl_4).

Tableau XIV

Amine	δ ppm	attribution	multiplicité spectrale	Couplage Hz
	5,10 < δ < 6,15	protons vinyliques	doublets dédoublés	
	2,40	H acétylénique	singulet	
	1,65	2 H portés par N	singulet	$J_{H_B-H_C}$ = 16
	1,39	CH_3	singulet	$J_{H_B-H_D}$ = 9,7
				$J_{H_C-H_D}$ = 1,9
	5,26	H_C	pic unique	
	4,77	H_D	4 raies	
	2,32	H acétylénique	singulet	
	1,85	$(CH_3)_B$	doublet	
	1,52	2 H portés par N	singulet	$J^{B}_{CH_3-H_D}$ = 1,2
	1,41	$(CH_3)_E$	singulet	$J_{H_C-H_D}$ = 1,2
	5,10 < δ < 6,15	protons vinyliques	doublets dédoublés	
	2,37	H acétylénique	singulet	
	1,61	2 H portés par N	singulet	$J_{H_B-H_D}$ = 9,5
	1,52	$-CH_2-CH_2$	massif complexe	$J_{H_B-H_C}$ = 15,9
	1,00	$-CH_3$ de C_3H_7	massif complexe	$J_{H_C-H_D}$ = 1,8

.../

- Analyse :

. amino-3 méthyl-3 pentène-1 yne-4 (C_6H_9N).

Calc. % :	C 75,74	H 9,54	N 14,72
Tr. :	75,63	9,63	14,34

. amino-3 diméthyl-2,3 pentène-1 yne-4 ($C_7H_{11}N$).

Calc. % :	C 77,01	H 10,16	N 12,83
Tr. :	76,95	10,11	12,54

. amino-3 vinyl-3 hexène-1 ($C_8H_{13}N$).

Calc. % :	C 77,99	H 10,64	N 11,34
Tr. :	78,07	10,57	11,02

VII. - Synthèse des amines et des pyrroles.

Dans un erlenmeyer muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 40 ml de diméthylamine en solution aqueuse à 40 % ; le chlorure (0,1 mole) est ajouté lentement, la réaction est exothermique ; lorsque l'addition est terminée, le mélange est abandonné sous agitation pendant 2 heures ; on passe en milieu basique par addition d'une solution de 5 g de soude dans 20 cm^3 d'eau ; l'amine est extraite en continu par l'éther, séchée sur sulfate de sodium et distillée sous vide.

La phase aqueuse est distillée à pression ordinaire : le distillat se sépare en deux phases, la phase aqueuse est extraite à l'éther ; les phases organiques réunies sont séchées sur $NaSO_4$. A la distillation, on obtient les composés pyrroliques.

.../

Tableau XV

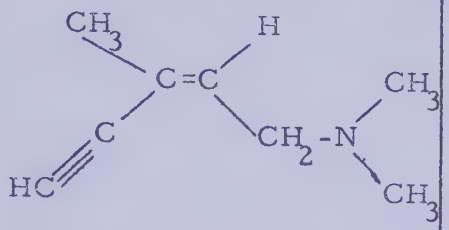
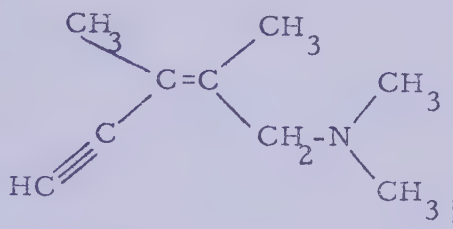
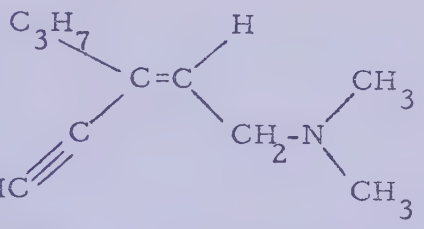
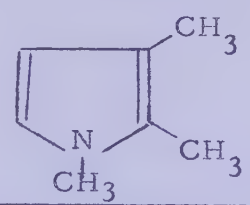
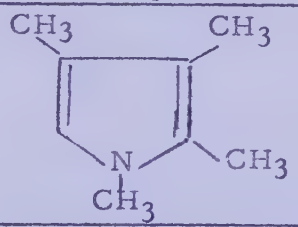
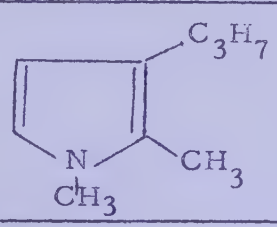
Amines	Eb/mm Hg °C	Rendement	n_D^{25}
	55/15	18 %	1.4667
	66/15	28 %	1.4690
	80/15	8 %	1.4673

Tableau XVI

Pyrroles	Eb/mm Hg °C	Rendement	n_D^{25}
	53/15	42 %	1.4863
	73/18	31,5 %	1.4938
	83/15	52 %	1.4871

.../

- Caractéristiques Infra-Rouge des amines :

3300 cm^{-1} (F) , ν ≡C-H ; 2850 cm^{-1} (F) , ν C-H ; 2100 cm^{-1} (f) , ν C≡C ; 1620 cm^{-1} (f) , ν C=C ; 1220 cm^{-1} (F) , ν C-N.

- Caractéristiques Infra-Rouge des pyrroles :

2850 cm^{-1} (F) , ν C-H ; 1590 cm^{-1} (f) , ν C=C ; 1320 cm^{-1} (m) , ν C-N ; 695 cm^{-1} (F) , δ CH=CH (cis).

- Analyse :

. Diméthyl amino-1 méthyl-3 pentène-2 yne-4 ($C_8H_{13}N$).

Calc. % :	C 77,99	H 10,64	N 11,37
Tr. :	77,37	10,48	11,84

. Diméthyl amino-1 diméthyl-2,3 pentène-2 yne-4 ($C_9H_{15}N$).

Calc. % :	C 78,77	H 11,02	N 10,21
Tr. :	78,24	10,91	11,02

. Diméthyl amino-1 hexène-2 yne-3 ($C_{10}H_{17}N$).

Calc. % :	C 79,40	H 11,34	N 9,26
Tr. :	79,17	11,17	10,04

. Triméthyl-1,2,3 pyrrole ($C_7H_{11}N$).

Calc. % :	C 77,01	H 10,16	N 12,83
Tr. :	76,87	9,87	13,36

. Tétraméthyl-1,2,3,4 pyrrole ($C_8H_{13}N$).

Calc. % :	C 77,79	H 10,64	N 11,37
Tr. :	77,51	10,27	11,98

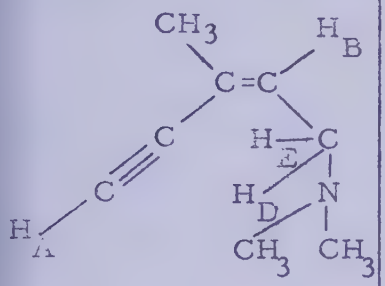
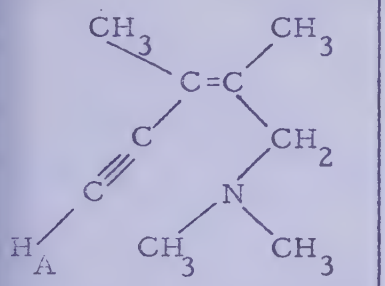
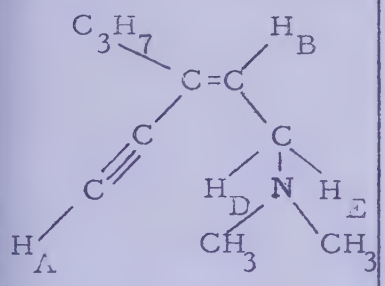
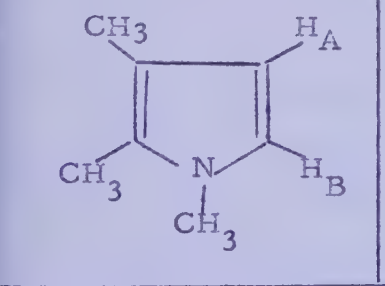
. Diméthyl-1,2 propyl-3 pyrrole ($C_9H_{15}N$).

Calc. % :	C 78,77	H 11,62	N 10,21
Tr. :	78,55	11,49	11,03

.../

Caractéristiques R. M. N. (CCl_4)

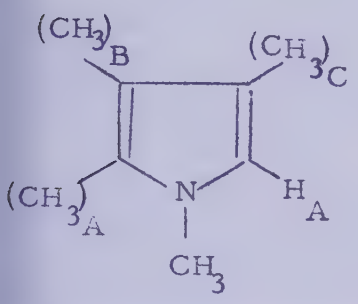
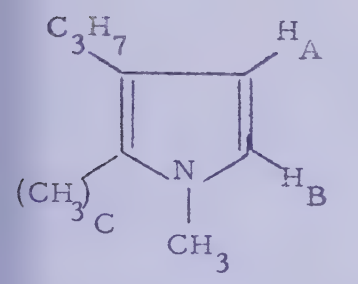
Tableau XVII

Amine ou pyrrole	δ ppm	attribution	multiplicité spectrale	Couplage Hz
	5,95	H_B	triplet	
	2,97)	H_D)	doublet	
	2,85)	H_E)		
	2,75	H_A	singulet	$J\ H_B\text{-}H_E = 6,5$
	2,18	2 CH_3 portés par N	singulet	$J\ H_B\text{-}H_D = 6,5$
	1,79	$(CH_3)_C$	triplet	
	1,82	2 CH_3	singulet	
	2,10	2 CH_3 portés par N	singulet	
	2,82	H_A	singulet	
	0,75 < δ < 1,05	CH_3 de C_3H_7	)massif	
	1,05 < δ < 1,85	$-CH_2-CH_2$ de C_3H_7	) complexe	
	2,15	2 CH_3 portés par N	singulet	
	2,67	H_A	singulet	
	2,85)	)		
	2,96)	H_E, H_D)	doublet	$J\ H_B\text{-}H_D = 7$
	5,95	H_B	triplet	$J\ H_B\text{-}H_D = 7$
	6,19	H_B	doublet	$J\ H_A\text{-}H_B = 3$
	5,68	H_A	doublet	
	3,38	$-CH_3$ porté par N	singulet	
	2,00)	)		
	1,93)	2 CH_3)	singulets	

suite Tableau .../

.../

.../

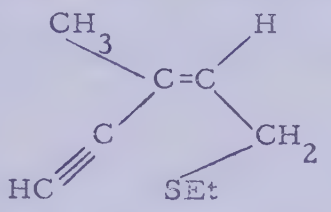
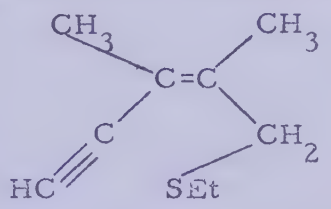
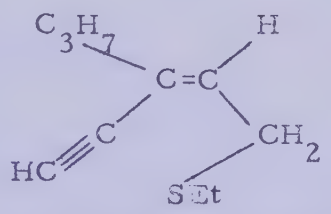
Pyrrole	δ ppm	attribution	multiplicité spectrale	Couplage Hz
	6,23	H_A	singulet	
	3,38	CH_3 porté par N	singulet	
	2,07	$(CH_3)_B$	singulet	
	1,92	$(CH_3)_A$	singulet	
	1,97	$(CH_3)_C$	singulet	
	6,38)	H_A)	doublets	$J\ H_A\text{-}H_B = 3$
	5,89)	H_B)		
	3,38	CH_3 porté par N	singulet	
	2,07	$(CH_3)_C$	singulet	
	1,2 < δ < 2,55	$-CH_2-CH_2$ de C_3H_7	massifs complexes	
	0,75 < δ < 1,15	$-CH_3$ de C_3H_7	massifs complexes	

VIII. - Synthèse de thioéthers dérivés des chlorures α-éthyléniques γ-acétyléniques.

Dans un erlenmeyer muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant surmonté d'un tube de garde à chlorure de calcium, on place 50 ml d'éthanol, on ajoute par portions de 0,5 g environ 2,5 g de sodium ; dès que la transformation en éthylate est complète, on refroidit la solution et on ajoute 0,11 mole d'éthanediol (7 g) ; le mélange réactionnel est ramené à température ordinaire et on ajoute goutte à goutte 0,1 mole de chlorure, la réaction est exothermique et se concrétise par la formation rapide de chlorure de sodium ; l'agitation est maintenue pendant une heure ; on chasse la majorité de l'éthanol sous vide, le résidu est hydrolysé par la glace et le thioéther extrait par l'éther, séché et distillé sous vide.

.../

Tableau XIX

Thioéther	Eb °C/mm Hg	Rendement %	n_D^{25}
	75/18	68 %	1.5093
	86/15	70 %	1.5125
	95/13	82 %	1.5012

- Analyse

. (Ethyl thio)-1 méthyl-3 pentène-2 yne-4 ($C_8H_{12}S$).

Calc. % : C 68,61 H 8,57

Tr. : 68,43 8,61

. (Ethyl thio)-1 diméthyl-2,3 pentène-2 yne-4 ($C_9H_{15}S$).

Calc. % : C 70,02 H 9,09

Tr. : 69,88 10,07

. (Ethyl thio)-1 hexène-2 yne-3 ($C_{10}H_{16}S$).

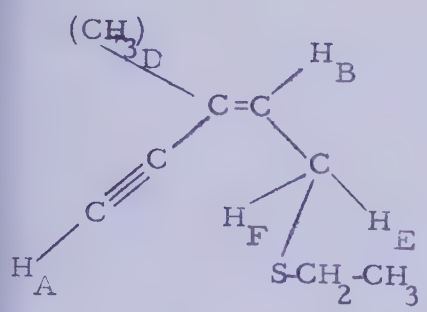
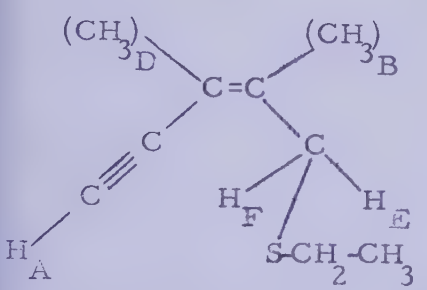
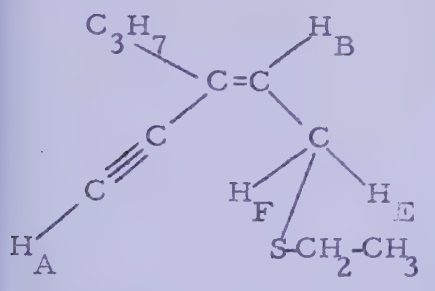
Calc. % : C 71,40 H 9,53

Tr. : 71,29 9,39

.../

Caractéristiques R.M.N.

Tableau XX

Thioéther	δ ppm	attribution	multiplicité spectrale	Couplage Hz
	1,22	$-CH_2-\underline{CH_3}$	triplet	J = 7,4
	2,37	$-\underline{CH_2}-CH_3$	quadruplet	J = 7,4
	1,88	$(CH_3)_D$	doublet	$J(CH_3)_D-H_B = 1$
	3,08	H_A	singulet	$J\ H_E-H_F = 1$
	3,20	H_E, H_D	doublet dédoublé	$J\ H_B - H_E =$
	3,34	H_E, H_D	doublet dédoublé	$J\ H_B-H_F = 8$
	5,73	H_B	triplet	$J\ H_B-H_F = 8$
	1,21	$-S-CH_2-\underline{CH_3}$	triplet	$J\ CH_2-CH_3 = 7,4$
	1,82	$(CH_3)_D$ et $(CH_3)_B$	pic unique	
	2,42	$-S-\underline{CH_2}-CH_3$	quadruplet	
	3,18	H_A	singulet	
	3,40	H_E, H_F	singulet	
	0,95	CH_3 de C_3H_7	massif complexe	
	1,23	$-S-CH_2-\underline{CH_3}$	triplet	J = 7,4
	2,42	$-S-\underline{CH_2}-CH_3$	quadruplet	J = 7,4
	3,03	H_A	singulet	
	3,20	H_E, H_F	deux raies	$J\ H_B - H_E =$
	3,35	H_E, H_F	deux raies	$J\ H_B-H_F = 7,2$
	5,72	H_B	triplet	$J\ H_B-H_F = 7,2$

- Caractéristiques Infra-Rouge :

3200 cm^{-1} (F), ν ≡C-H ; 2850 cm^{-1} (F), ν C-H ;
2100 cm^{-1} (f), ν C≡C .

.../

Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés sur le spectrophotomètre PERKIN-ELMER 137 du Laboratoire.

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur l'appareil VARIAN A 60 A du Laboratoire. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone ; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, par rapport au TMS comme référence interne ; les spectres ont été analysés au premier ordre.

BIBLIOGRAPHIE

1. E.R.H. JONES, J. chem. Soc., Ann. Reports, 1944, 41-148
2. N. BOCCARA et P. MAITTE, Bull. Soc. chim., 1972, p. 1463
3. F. Ya. PERVEEV et V. Ya. STATSEVICH, C.A. 55, 19 897 i
4. E.R.H. JONES, I.M. HEILBRON, J. chem. Soc., 1945, 90
5. W. OROSHNICK, J. Am. chem.Soc., 71, 2062 (1949).
6. BOWDEN, I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES, J. chem. Soc, 1946, 945.
7. H. NORMANT, C.R. Acad. Sci., 1955, 240, 314.
8. G.W.H. CHEESEMAN, I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES, F. SONDHEIMER, B.C.L. WEEDON, J. chem. Soc., 1949, 2031.
9. G.A. OLAH, Angewandte Chemie, 12, (3), 1973.
10. R. PAUL et H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1944, 365.
11. I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES, F. SONDHEIMER, J. chem. Soc., 1947, 1586.
12. I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES, R.N. LACEY, J. chem. Soc., 1945, 77.
13. F. CASERIO, G.E. DENNIS, R.H. DEWOLFE, W.G. YONG, J. Am. chem. Soc., 77, 4183, (1955).
14. R.E. IRELAND, T.I. WRIGLEY, W.G. YONG, J. Am. chem. Soc., 80, 4604 (1958).
15. M.S. NEWMAN, A. ARKEL, T. FURUNAGE, J. Am. chem. Soc., 82, 2498 (1960).
16. E.J. COREY, C.U. KIM, Tetrahedon Letters, 1972, 42, 4339.
17. E.J. SNYDER, J. org. chem., 1972, 37, 1466.
18. Y. BENSIMON et E. UCCIANI, C.R. Acad. Sci., 1973, 276, 683.
19. R.S. TIPSON, J. org. chem., 1944, 9, 235.
20. J.P. DULCERE, B. RAGONNET, M. SANTELLI, M. BERTRAND, C.R. Acad. Sci., 1972, 274, 975.

.../

21. C. PREVOST et B. GROSS, C.R. Acad. Sci., 1951, 252, 1023.

22. C.A. VERNON, J. chem. Soc., 1954, 423.

23. R.H. DEWOLFE, W.G. YONG, The Chemistry of Alkenes, p. 681, Patai, Interscience Publishers (1964).

24. G.F. HENNION, E.G. TEACH, J. Am. chem. Soc., 1953, 75, 1653.

25. E.R.H. JONES, R.N. LACEY, P. SMITH, J. chem. Soc., 1946, 940.

26. F. Ya. PERVEEV, E.M. VEKSHINA, L.N. SURENKOVA, C.A. 52, 3767 g (1958).

27. K.E. SCHULTE, R. REISCH, H. WALKER, Ber., 98, 98, (1965).

28. M. OLOMUCKI et I. MARZAK, C.R. Acad. Sci., 1901, 253, 2239.

29. F. Ya. PERVEEV, V. Ya. STATSEVICH, C.A. 55, 19 897 i.

30. Organic Reactions, Vol. 18, p. 403.

31. R.L. HINMAN, J. LANG, J. org. chem., 1964, 29, 1449.

32. M. SANTELLI et M. BERTRAND, Bull. Soc. chim., Août 1973, p. 2331.

33. F. Ya PERVEEV, N.I. KUDRYSHOVA, C.A. 49, 8904 d (1955).

34. Organic Syntheses, Coll. Vol. I , p. 144.

35. T.H. WAUGHN, R.R. VOGT, J.A. NIEUVLAND, J. Am. chem. Soc., 56, 2120 (1934).

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . . . .

THESE DE : . . DOCTEUR -INGENIEUR . . . . . .

NOM : . . Monsieur LE BIHAN . . . . . .

Prénoms : . . François . . . . . .

né le 30 Juin . . . 1948 . à . . Plourin les Morlais . . . . . Dépt : Finistère

1ère THESE : . . . " Etude de quelques alcools tertiaires α - éthyléniques α - acétyléniques et de leurs dérivés." . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRESIDENT.M.MAITTE . . . . . .

EXAMINATEURS.MM.CADIOT

NORMANT

Vu et Approuvé

PARIS, le . . 10 Janvier 1974

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Se 3e c. 72-09